# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

124940

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

---

FÜNFUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 93 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE DEM REGISTER ZUM XLIII.—XLV. BAND

---

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1903

# Inhalt des fünfundvierzigsten Bandes.

## Heft 1.

Ausgegeben am 1. September 1908.


Seite

*F. Krüger*, Über Polarisationskapazität. (Mit 4 Figuren im Text.) . . . . 1

*P. v. Schroeder*, Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. (Mit 7 Figuren im Text.) . . . . . 75


### Referate.


Aubel, Edm. van, Über den elektrischen Widerstand reiner Metalle . . . . . 120

Baly, E. C. C., u. F. G. Donnan, Die Änderung der Oberflächenenergie und der Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur . . . . . 123

Bancroft, W. D., Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit . . . . . 120

Brauner, B., u. F. Pavlicek, Revision des Atomgewichts des Lanthans . . . . . 127

Calugareanu u. V. Henri, Der Widerstand der roten Blutkörperchen nach Leitfähigkeitsbestimmungen . . . . . 121

Crae, J. Mc., Di-sec-Oktyltartrat und Di-sec-Oktyldibenzoyltartrat . . . . . 126

Dawson, H. M., Die Lösungseigenschaften von gemischten Flüssigkeiten in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften der Komponenten . . . . . 125

Donnan, F. G., u. H. Bassett jun., Die bei den Chloriden von Kobalt und einigen andern Metallen auftretenden Farbenveränderungen, vom Standpunkte der Elektroaffinitätstheorie 124

Findlay, A., Die Löslichkeit von Mannitol, Pikrinsäure und Anthracen . . . . . 126

Godlewski, M. T., Über den osmotischen Druck einiger Lösungen, berechnet nach den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten . . . . . 121

Guye, Ph. A., u. A. Babel, Drehungsvermögen und Stellungsisomerie . . . . . 121

Hartley, W. N., J. J. Dobbie u. A. Lauder, Die Absorptionsspektren des Phloroglucinols und einiger seiner Derivate . . . . . 124

Hemptinne, A. v., Über das Leuchten der Gase . . . . . 118

Derselbe, Einfluss des Magnetismus auf das Leuchten der Gase . . . . . 118

Hoff, J. H. van 't, Gedächtnisrede auf Raoult . . . . . 124

Jones, H. O., u. O. W. Richardson, Die Zersetzung des Oxalessigsäurephenylhydrazons in wässriger und saurer Lösung und eine neue Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen . . . . . 126

Dieselben, Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons . . 126

Kohnstamm, Ph., u. B. M. van Dalfsen, Dampfspannungen von Ätherchloroformgemischen 119

Lemme, W., Über die Wirkung von Ionen auf den Dampfstrahl und die Grösse der von ihnen mitgeführten Ladungen . . . . . 119

Ludlam, E. B., Eine einfache Form des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen . . . . . 126

Mellor, J. W., u. E. J. Russell, Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff . . . . . 128

Derselbe, Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. V. Die Einwirkung von Licht auf Chlorgas . . . . . 128

Mohr, E. C. J., Studien über das Gleichgewicht im System Wasser, Chlorammonium, Ferrichlorid 120

Seite

Patterson, T. S., Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. III. Der Einfluss von Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen auf die Drehung des Äthyltartrats. IV. Der Einfluss von Naphtalin auf die Drehung des Äthyltartrats . . . . . 125
Robertson, P. W., Atomige und molekulare Schmelzwärme . . . . . 127
Schönrock, O., Zur Frage des Einflusses der Temperatur auf die spezifische Drehung des Zuckers . . . . . 119
Siertsema, L. H., Die Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in Wasser im sichtbaren Spektrum . . . . . 118
Derselbe, Über den Einfluss des Druckes auf die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Rohrzuckerlösungen . . . . . 120
Soddy, F., Die Radioaktivität des Urans . . . . . 122
Sodeau, W. H., Die Zersetzung von Chloraten. V. Das Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden, und die Theorie der Perchloratbildung . . . . . 125
Sproesser, L., Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden . . . . . 118
Steele, B. D., Eine genaue Methode zur Messung der Kompressibilität von Dämpfen . . . 125
Waals, J. D. van der, Hat der Molekularzustand des Lösungsmittels einen Einfluss auf die durch gelöste Salze hervorgebrachte Dampfdruckdepression? . . . . . 119
West, C. A., Phosphortetroxyd . . . . . 124
Zeeman, P., Messung des Brechungsindex von Platin bei Rotglut . . . . . 119

## Heft 2.

Ausgegeben am 22. September 1903.

*P. Düllberg*, Über das Verhalten der Vanadate in wässriger Lösung. (Mit 9 Figuren im Text.) . . . . . 129
*T. Ericson-Aurén* u. *W. Palmaer*, Über die Auflösung von Metallen. II. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . . 182
*A. Smits* u. *L. K. Wolff*, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds. (Mit 2 Figuren im Text.) . . . . . 199
*R. Luther* u. *F. J. Brislee*, Zur Kenntnis des Verhaltens „unangreifbarer" Anoden insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure. (Mit 12 Figuren im Text.) . . . . . 216
*E. Wedekind*, Das Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs . . . . . 235

### Referate.

Adolph, G., Untersuchungen über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren . . . . . 255
Angel, A., u. A. V. Harcourt, Beobachtungen über die Phänomene und die Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem Kupriacetat . . . . . 252
Cain, J. C., u. Fr. Nicoll, Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen. I. Teil. Diazoverbindungen der Benzolreihe. II. Teil. Diazoverbindungen der Naphtalinreihe. III. Teil. Der Temperaturkoeffizient . . . . . 252
Chapman, D. L., u. F. A. Lidbury, Die Zersetzung des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken . . . . . 251
Chilesotti, A., Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen . . . . . 256
Clung, R. K. Mc, u. D. Mc Intosh, Die Absorption der Röntgenstrahlen durch wässrige Lösungen . . . . . 249
Coehn, A., Über das elektrochemische Verhalten des Acetylens . . . . . 256
Donnan, F. G., Die Kondensation von Dämpfen organischer Flüssigkeiten in Gegenwart von staubfreier Luft . . . . . 251
Kuenen, J. P., u. W. G. Robson, Die Dampfdrucke des Kohlendioxyds und des Äthans . 249
Dieselben, Die thermischen Eigenschaften des Kohlendioxyds und des Äthans . . . . . 250
Dieselben, Über Gemische mit Dampfdruckmaximum oder -minimum . . . . . 254

Seite

Lyle, T. R., u. R. Hosking, Die Veränderung der molaren Leitfähigkeit und der Fluidität von Chlornatriumlösungen . . . . . 251
Mellor, J. W., Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. VI. Die Induktionsperiode . . 249
Pope, W. J., u. A. Neville, Asymmetrische optisch-aktive Seleniumverbindungen und die Hexavalenz von Selenium und Schwefel. d- und l-Phenylmethylselenetinsalze . . . . 255
Riesenfeld, E. H, Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel . . . . . 255
Smith, S. W. J, Ein transportables Kapillarelektrometer. (Mit einer Figur.) . . . . . 253

## Heft 3.

Ausgegeben am 13. Oktober 1903.

*J. H. van 't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert* u. *G. Just*, Gips und Anhydrit. (Mit 5 Figuren im Text.) . . . . . 257
*J. Billitzer*, Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen . . . . . 307
*Chr. Winther*, Polarimetrische Untersuchungen. II. Die Rotationsdispersion in Lösungen. (Mit 11 Figuren im Text.) . . . . . 331

### Referate.

Aschkinass, E, u. W. Caspari, Über den Einfluss dissociierender Strahlen auf organisierte Substanzen, insbesondere über die bakterienschädigende Wirkung der Becquerelstrahlen 383
Blanc, M. Le, Über Diaphragmen . . . . . 378
Bruner, L., Über die Dissociation der Chloralhydrats und Chloralalkoholats in Lösungen . . 380
Drude, P., Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch . . . . . 378
Heidenhain, M., Über chemische Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben . 384
Liesegang, R. E., Über scheinbare Reaktionsverzögerungen durch Gelatine . . . . . 379
Derselbe, Über eine Funktion des Sulfits im Entwickler . . . . . 379
Derselbe, Phosphorographie . . . . . 379
Derselbe, Umkehrbare photochemische Prozesse . . . . . 379
Löb, W., Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes . . . . . 378
Loeb, J., Über den Einfluss der Wertigkeit und möglicher Weise der elektrischen Ladung von Ionen und ihre antitoxische Wirkung . . . . . 381
Derselbe, M. Fischer u. H. Neilson, Weitere Versuche über künstliche Parthogenese . 383
Mensel, W., Über Acetphenylglycin-o-karbonsäure . . . . . 380
Oker-Blom, M., Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung . . . 382
Rhorer, L., Über Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege . . . . . 382
Sackur, O., Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure . . . . . 383
Schaum, K., Über Bromsilbernegative . . . . . 380
Derselbe, Beobachtungen an polymorphen Stoffen . . . . . 382
Derselbe, Über die Formeln für Oxydationselektroden und Oxydationsketten . . . . . 382
Steinwehr, H. von, Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten 379
Tafel, J., u. K. Schmitz, Über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden in schwefelsaurer Lösung . . . . . 384
Tschermak, A., Über spektrometrische Verwendung von Helium . . . . . 383

---

Berichtigungen zu der Abhandlung MacLauchlan, Band 44, Heft 5 . . . . . 384

## Heft 4.

Ausgegeben am 3. November 1903.

*M. W. Travers* u. *A. Jaquerod*, Über Temperaturmessung. Teil I: Über den Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volumen und verschiedenen Anfangsdrucken. (Mit 5 Figuren im Text.) 385
*M. W. Travers, G. Senter* u. *A. Jaquerod*, Über Temperaturmessung. Teil II:

Seite

Über die Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunkts nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen. (Mit 3 Figuren im Text.) . . . . . 416

*M. W. Travers* u. *A. Jaquerod*, Über Temperaturmessung. Teil III: Über den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunkts nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen. (Mit 7 Figuren im Text.) . . . . . 435

*H. Riesenfeld*, Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. II. . . . . 461

*A. Byk*, Zu den Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optisch-aktiven Körpern . . . . . 465

*R. Wegscheider*, Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile. II. . . . . 496

## Referate.

Abegg, R., Über den Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induktion . . . . . 508

Bucherer, A. H., Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle . . 510

Fischer, W., u. W. Hertz, Über das Chromhydroxyd . . . . . 506

Haber, F., u. R. Geipert, Versuche über Aluminiumdarstellung . . . . . 505

Kaufmann, A., Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammoniumnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd . . . . . 505

Korczynsky, A., Über die Einwirkung des Broms auf das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol 506

Overton, E., Beiträge zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysiologie . . . . . 505

Pick, W., Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze. Mit einem Anhang: Über die Ferritlösungen von F. Haber . . . . . 505

Rosenthal, J., Die Wärmeproduktion der Tiere . . . . . 507

Tafel, J., Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure . . . . . 506

Unruh, M. v., Über gelbes Arsen . . . . . 507

Wegscheider, R., Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. 4. Abh.: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren . . 508

Derselbe, Über den Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren 509

## Bücherschau.

Classen, A., Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Zweiter Teil . . . . . 510

Christiansen, C., u. J. J. G. Müller, Elemente der theoretischen Physik. 2. Aufl. . . . 512

Dannemann, Fr., Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften. 2. Aufl. . . . . 512

Osann, A., Beiträge zur chemischen Petrographie. I. Teil . . . . . 511

Keychler, A., Physikalisch-chemische Theorien. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von B. Kühn . . . . . 511

## Heft 5.

Ausgegeben am 24. November 1903.

*A. Slator*, Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren und des Lichtes. (Mit 8 Figuren im Text.) . . . . . 513

*F. Barmwater*, Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten . . 557

*C. Marie* u. *R. Marquis*, Über den Zustand des Natriumsulfats in Lösung. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . 566

*K. Arndt*, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. II . . 571

Seite

*R. Hofmann*, Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schliessen? . . . . . 584
*H. W. Morse* u. *G. W. Pierce*, Diffusion und Übersättigung in Gelatine. (Mit 5 Figuren im Text.) . . . . . 589
*A. Smits*, Über Seifenlösungen (Mit 2 Figuren im Text.) . . . . . 608
*E. Baur*, Über das farbenempfindliche Chlorsilber. (Mit 1 Figur im Text.) . 613
*A. Scheye*, Erwiderung auf die „Antwort" des Herrn Helm . . . . . 627

## Referate.

Bodländer, G., u. P. Breull, Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. I. Die Bildung des Natriumbikarbonats . . . . . 629
Förster, F., Über den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse . . . . . 630
Haber, F., Über die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente . . . . . 632
Henrich, F., Über die negative Natur ungesättigter Radikale . . . . . 634
Köttner, P., Das reine Tellur und sein Atomgewicht . . . . . 636
Lippmann, E. O. v., Chemische Kenntnisse vor tausend Jahren . . . . . 631
Meusser, A., Metallchlorate. Studien über die Löslichkeit der Salze. X. . . . . 635
Müller, W., Über eine Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure . . . . . 635
Russ, F., Über Nioboxalsäure . . . . . 635
Schmidt, J., Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit . . . . . 631
Vaubel, W., Über die Molekulargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz . . . . . 630
Volhards, F., Zur quantitativen Bestimmung der Fermentsekretion im Magen, unter Zugrundelegung des fettspaltenden Ferments . . . . . 631
Wegscheider, R., Über Polymorphie . . . . . 629
Derselbe, Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. V. Abhandlung: Über die Konstitution einiger Estersäuren . . . . . 632
Derselbe, VI. Abhandlung: Über Veresterung der Hemipin-, Oxyterephtal- und Papaverinsäure 633
Derselbe u. R. Piesen, VII. Abhandlung: Über die Veresterung der ψ-Oxyphtalsäure . . 633
Derselbe, VIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure II . . . . . 634

## Bücherschau.

Bütschli, O., Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper . . . . . 640
Fischer, E., Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe . . . . . 640
Lorenz, H., Lehrbuch der technischen Physik. Erster Band . . . . . 637
Meyer, M. W., Die Naturkräfte . . . . . 639
Poggendorff, J. C., Biographisch-literarisches Handwörterbuch, herausgegeben von A. J. v. Oettingen. 4. Band. Lieferung 1–11 . . . . . 638
Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen . . . . . 637

Berichtigung . . . . . 640

## Heft 6.

Ausgegeben am 15. Dezember 1908.

*A. Titoff*, Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System. (Mit 4 Figuren im Text.) . . . . . 641
*J. Gewecke*, Über die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . 684
*R. Wegscheider*, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. Byk . . . 697

## Referate.

Seite

d'Arsonval, Die Rolle des osmotischen Druckes beim Schutz der lebenden Zelle gegen Kälte 707
Astruc, A., u. J. Tarbouriech, Zur Acidimetrie der Arsensäuren . . . . . 707
Aubel, E. van, Über die Dichte der Legierungen . . . . . 704
Balachowsky, Trennung des Kobalts von Nickel auf elektrischem Wege . . . . . 706
Becquerel, H., Einige Beobachtungen am Uran bei sehr tiefer Temperatur . . . . . 707
Berthelot, Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd 702
Derselbe, Neue Versuchsserie zur Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd . . . 714
Bidet, F., Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf substituierte Ammoniumchloride der Fettreihe . . . . . 708
Bloch, E., Wirkung der Radiumstrahlen auf Selenium . . . . . 703
Boudouard, Über die Legierungen von Aluminium und Magnesium . . . . . 705
Camichel, C., u. P. Bayrac, Eine neue Methode zur Charakterisierung der Farbstoffe. Anwendung auf die Indophenole . . . . . 702
Cartaud, G., Über die zellenartige Struktur einiger Metalle . . . . . 705
Chabrié, C., Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums . . . . . 711
Coblentz, W. W., Einige optische Eigenschaften des Jods . . . . . 716
Colson, A., Über die Inversionspunkte der Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) . . . . . 714
Coppet, L. C. de, Über die molekularen Depressionen der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers durch Auflösen von Halogensalzen von Kalium, Natrium, Rubidium, Lithium und Ammonium; die Beziehungen der Depressionen unter einander . . . . . 704
Curie, P., u. A. Debierne, Über die Radioaktivität der Radiumsalze . . . . . 709
Décombe, L., Über die Kontinuität des Spektrums glühender fester Körper und Flüssigkeiten 709
Delage, M., Über Pyrogallolsulfosäuren . . . . . 711
Demarçay, E., Über ein neues Element, das Europium . . . . . 705
Dhommée, R., Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid und die Bedingungen, unter denen Benzylamin gebildet wird . . . . . 715
Dubois, A., Über die reduzierenden Eigenschaften des Magnesiums und Aluminiums . . . 702
Flusin, G., Über die Osmose durch eine Ferrocyankupfermembran . . . . . 703
Forcrand, de, Verallgemeinerung des Gesetzes von Trouton . . . . . 702
Derselbe, Thermische Untersuchung der Hydrate des Kaliumhydroxyds . . . . . 707
Derselbe, Thermische Untersuchung der Hydrate des Natriumhydroxyds . . . . . 708
Derselbe, Über die Molekulargewichte beim Siedepunkt . . . . . 713
Derselbe, Über das Molekulargewicht des Chloralhydrats bei der Siedetemperatur . . . . 713
Derselbe, Berechnung der Verdampfungswärme und der Schmelzwärme einiger Elemente . . 713
Gouy, Über die elektrokapillare Wirkung der undissociierten Moleküle. (Mit 1 Figur im Text.) 710
Granger, A., Über eine Antimonquecksilberjodidverbindung . . . . . 703
Guillet, L., Über die Legierungen von Aluminium. Verbindungen von Aluminium und Wolfram 703
Derselbe, Über die Legierungen des Aluminiums. Verbindungen von Aluminium und Molybdän 705
Derselbe, Legierungen des Aluminiums mit Molybdän . . . . . 710
Guye, Ph. A., u. L. Perrot, Schnelle Messung der Oberflächenspannung . . . . . 703
Hédon, E., Über die Affinität der roten Blutkörperchen gegen Säuren und Basen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Solanin unter dem Einfluss dieser Agenzien . . . . . 711
Jouniaux, Über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion. Wahre Gleichgewichte . . . . . 704
Derselbe, Über die Einwirkung von Sonnenstrahlen auf Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff . . . . . 706
Derselbe, Einwirkung des Silbers auf Bromwasserstoff und die Gegenreaktion . . . . . 708
Jouve, Ad., Über einen kristallinischen Kalk . . . . . 704
Kowalski, J. v., u. J. v. Modzelewski, Über die Brechungsexponenten der Gemische zweier Flüssigkeiten . . . . . 706
Mabery, Ch. F., u. Lee Shepherd, Eine Methode zur Bestimmung der Brechungsindizes von festen Kohlenwasserstoffen mittels des Pulfrichschen Refraktometers . . . . . 715
Mailhe, A., Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Lösungen von Metallsalzen . . . 706
Derselbe, Einwirkung des Kupferhydroxyds auf Lösungen der Metallsalze . . . . . 708
Massol, G., Über den thermochemischen Wert der monosubstituierten Benzoesäuren . . . 701
Derselbe u. Maldès, Über die Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat mit Natriumsulfat . 710
Matignon, C., Über das Neodymchlorid . . . . . 709

Seite

Moissan, H., Eine neue Behandlung des Niobits. Darstellung und Eigenschaften des metallischen Niobiums . . . . . 706
Nordmann, Ch., Über die Durchlässigkeit leitender Flüssigkeiten für Hertzsche Wellen . . 712
Öholm, L. W., Elektrolyters Hydrodiffusion . . . . . 700
Olsen, J., Eine experimentelle Untersuchung über die Existenz freier Ionen in wässrigen Lösungen von Elektrolyten . . . . . 717
Pelabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar und die umgekehrte Reaktion. Einfluss des Druckes und der Temperatur . . . . . 701
Derselbe, Über die experimentelle Bestätigung eines Gesetzes der chemischen Mechanik . . 705
Ponsot, A., Dampfdrucke der Lösungen Die Arrheniussche Hypothese . . . . . 712
Rothé, E., Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen . 705
Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Eine neue Darstellungsmethode des Anilins und analoger Basen . . . . . 711
Shearer, J. S, Die Verdampfungswärme der Luft . . . . . 716
Shepherd, E. S., Die elektromotorische Kraft der Legierungen von Zinn, Blei und Wismut . 715
Derselbe, Elektrolytische Darstellung von Natriumamalgam . . . . . 715
Speyers, C. L., Die Löslichkeit einiger Kohlenstoffverbindungen und die spezifischen Dichten ihrer Lösungen . . . . . 717
Sterba, J., Darstellung des reinen Ceroxyds . . . . . 707
Derselbe, Kristallisation des Ceroxyds . . . . . 711
Vaillant, G., Über die Farbe der Ionen . . . . . 713
Vincent, J. H., Die Dichte und der Koeffizient der kubischen Ausdehnung des Eises . . . 716
Weightmann, A. F., Reduktion unlöslicher Kathoden . . . . . 715

## Bücherschau.

Abegg, R., Die Theorie der elektrolytischen Dissociation . . . . . 722
Borchers, W., Elektrometallurgie des Nickels . . . . . 724
Derselbe, Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie . . . . . 728
Buchner, E., H. Buchner u. M. Hahn, Die Zymasegärung . . . . . 717
Danneel, H., Spezielle Elektrochemie. Lief. I. . . . . 727
Ferchland, P., Grundriss der reinen und angewandten Elektrochemie . . . . . 725
Ferrers, N. M., Mathematical Papers of the late George Green . . . . . 728
Forstner, A., Die künstliche Kühlung. Isolation gegen Feuchtigkeit und Elektrizität . . . 724
Gerdes, P., Einführung in die Elektrochemie . . . . . 725
Grünwald, F., Die Herstellung der Akkumulatoren. 3. Aufl . . . . . 724
Haller, A., Les industries chimiques et pharmaceutiques. 2 Bde . . . . . 719
Helmholtz, H. von, Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. I, 1 . . . . . 726
Herz, W., Chemische Verwandtschaftslehre . . . . . 722
Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 13. Aufl. von G. Vortmann 725
van't Hoff, J. H., La Chimie physique et ses applications . . . . . 726
Hundshausen, J., Zur Atombewegung . . . . . 725
Journal de chimie physique, publié par Ph. A. Guye . . . . . 722
Langguth, F., Elektromagnetische Aufbereitung . . . . . 727
Mercator, G., Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder . . . . . 723
Posner, Th., Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie . . . . . 728
Ramsay, W., Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente . . . . . 726
Rudolph, H., Luftelektrizität und Sonnenstrahlung . . . . . 724
Salcher, P., Die Wasserspiegelbilder . . . . . 723
Schwalbe, C., Benzoltabellen . . . . . 720
Snyder, C., New Conceptions in Science . . . . . 724
Spiegel, L., Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen . . . . . 725
Walker, J., Elementare anorganische Chemie . . . . . 728
Weiss, M., Traité de Physique Biologique, publié sous la direction de MM. d'Arsonval, Gariel, Chauveau, Marey. Tome II: par MM. Bertin-Sans, André, Broca, Charpentier, R. Dubois, Gariel, Guilloz, Henocque, Imbert, A. Londe, Malosse, Mangin, A. Petit, Sigelas, Sulzer, Tscherning, Weiss . . . . 718

Seite

Winteler, F., Die Aluminiumindustrie . . . . . 723
Wolfrum, A., Chemisches Praktikum. II. Teil und Atlas. . . . . 721
Derselbe, Die Grundzüge der chemischen Didaktik . . . . . 721

Autoren-Register zu Band XLIII.—XLV. . . . . 729
Sach-Register zu Band XLIII.—XLV. . . . . 743

Berichtigung zu Band 45 . . . . . 758

# Über Polarisationskapazität[1]).

Von

**Friedrich Krüger.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Doppelschichtentheorie und Oberflächendichtigkeitstheorie der Polarisationskapazität. — III. Messungen der Polarisationskapazität des Quecksilbers. 1. Versuchsanordnung. 2. Versuchsresultate. a. in norm. $H_2SO_4$, gesättigt mit $Hg_2SO_4$; b. in norm. $KCNS + {}^1/_{100}$-norm. $HgCNS$; c. in norm. $KJ + {}^1/_{100}$-norm. $HgJ_2$; d. in norm. $K_2S + {}^1/_{100}$-norm. $HgS$. — IV. Erweiterung der Theorie unter Berücksichtigung der Dissociation und Anwendung derselben auf die Polarisationskapazität 1. des Quecksilbers; 2. des Palladiums und Platins. — V. Zusammenfassung.

## I. Einleitung.

Für die Untersuchung der Polarisationserscheinungen an Elektroden bedeutete es einen grossen Fortschritt, als man von Gleichstrom zu Wechselstrommessungen überging.

Die Anregung hierzu gab F. Kohlrausch[2]), indem er als erster das Verhalten polarisierbarer Elektroden bei Wechselstrom mathematisch formulierte. Er betrachtet die Elektrode als Kondensator, d. h. er setzt das Verhältnis der durch die Zelle geschickten Elektrizitätsmenge zu der Polarisation $p$ gleich einer Konstanten $\mathfrak{C}$, der Polarisationskapazität, also wenn mit $i$ die Stromstärke und mit $t$ die Zeit bezeichnet wird,

$$\frac{\int i dt}{p} = \mathfrak{C} \text{ oder } p = \frac{1}{\mathfrak{C}} \cdot \int i dt. \tag{1}$$

Für einen harmonischen Wechselstrom $i = a \sin mt$, wo $a$ die Amplitude, $\frac{m}{2\pi} = N$ die Wechselzahl bedeutet, ergibt sich daraus

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C}} \cdot \int \sin mt dt = \frac{a}{m.\mathfrak{C}} \sin \left(mt - \frac{\pi}{2}\right). \tag{2}$$

Die elektromotorische Kraft der Polarisation ist hiernach gegenüber dem Strom in der Phase um $\frac{\pi}{2}$ verschoben. Speziellere Vorstellungen über die Polarisationskapazität entwickelte Kohlrausch nicht.

---

[1]) Im Auszug mitgeteilt in den Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1903, Heft 2.

[2]) Pogg. Ann. **148**, 443 (1872).

Dies unternahm erst Warburg[1]) in seiner Theorie der Polarisationskapazität sogenannter „umkehrbarer" Elektroden. Nach dieser ist die Polarisation an einer Elektrode im wesentlichen bedingt durch die vom Strom bewirkte Konzentrationsänderung der Lösung und die infolge dieser Konzentrationsänderung auftretende Diffusion. Die mathematische Verfolgung dieses Gedankens ergab als hauptsächliche Konsequenzen, dass die von der Stromamplitude unabhängige Polarisationskapazität umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist und ferner, dass die Phasenverschiebung der Polarisation gegenüber der Stromstärke nur $\frac{\pi}{4}$, statt nach Kohlrausch $\frac{\pi}{2}$ beträgt.

Diese Theorie, die im Gegensatz zu der erstern, der Ladungsstromtheorie, als Leitungsstromtheorie bezeichnet wird, wurde von Elsa Neumann[2]) für *Hg*-Elektroden in $H_2SO_4$-Lösung, gesättigt mit $Hg_2SO_4$, sowie für *Ag*-Elektroden in $HNO_3$-Lösung, versetzt mit $AgNO_3$, im allgemeinen gut bestätigt.

Allein es weist schon Warburg selbst in der citierten Arbeit darauf hin, dass die Forderungen der Theorie durchaus nicht erfüllt sind nach den Versuchen von M. Wien[3]) an blanken, unbeladenen Platin- und von Orlich[4]) an Quecksilberelektroden in der Lösung der Salze leichter Metalle. Statt dass nämlich in der allgemein geltenden Formel:

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C}.m} \cdot \sin\left(mt - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right) \qquad (3)$$

$\vartheta$ entsprechend der Warburgschen Theorie $\frac{\pi}{4}$ betrug, fanden M. Wien und Orlich für $\vartheta$ Werte von 3—20°. Ferner war in diesen Fällen $\mathfrak{C}$ selbst konstant oder kam wenigstens einer Konstanten näher als $\mathfrak{C}.\sqrt{m}$. Dies letztere fand übrigens auch E. Neumann bei *Ag*-Elektroden in $HNO_3$, der kein $AgNO_3$ zugesetzt war.

Es unterlag darnach wohl keinem Zweifel, dass in gewissen Fällen ausser Elektrolyse und Diffusion noch ein anderer in der genannten Arbeit von Warburg nicht berücksichtigter Faktor eine Rolle bei der Polarisation spiele, bei dessen Überwiegen sich das Verhalten der Elektrode dem von Kohlrausch formulierten Grenzzustand nähert, für den $\vartheta = 0$ und $\mathfrak{C} =$ konst. charakteristisch ist, während der andere von

---

[1]) Wied. Ann. **67**, 493 (1899).
[2]) Wied. Ann. **67**, 499 (1899). [3]) Wied. Ann. **58**, 37 (1896).
[4]) Inaugural-Dissertation. Berlin 1896.

Warburg theoretisch und Elsa Neumann experimentell untersuchte Grenzfall $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ und $\mathfrak{C}.\sqrt{m} =$ konst. verlangt.

In einer neuern Arbeit[1]): „Über die Polarisationskapazität des Platins", hat nun Warburg seine ursprüngliche Theorie erweitert, so dass sie auch den andern Grenzfall mit umfasst. Er geht hierbei aus von der Hypothese, die auch seiner Theorie der Elektrokapillarität[2]) zu Grunde liegt, dass nämlich an der Oberfläche der Elektrode eine Verdichtung des gelösten Salzes, resp. der elektrolytischen Zersetzungsprodukte eintritt. Ein Teil der vom Strom an die Elektrode herangeführten Menge lagert sich hiernach derselben auf, kann mithin nicht diffundieren. Ist dieser Bruchteil gross, so nähert sich das Verhalten der Elektrode, wie Warburg des nähern zeigt, dem von Kohlrausch formulierten Grenzfall, ist er klein, dem der in der ursprünglichen Warburgschen Theorie behandelten.

Längere Zeit vor dem Erscheinen dieser Arbeit war ich auf Veranlassung von Herrn Professor Nernst von einer andern Seite an das Studium der Polarisationskapazität herangetreten, nämlich ausgehend von der Theorie der elektrischen Doppelschichten. Wie v. Helmholtz[3]) zuerst näher ausführte, muss an der Grenzfläche zweier Körper, die sich auf verschiedenem Potential befinden, also speziell an der Berührungsfläche eines Metalls und einer Lösung, eine elektrische Doppelschicht existieren. Diese Folgerung aus den Grundsätzen der Elektrizitätslehre bildet bekanntlich den Ausgangspunkt der Lippmann-Helmholtzschen Theorie der Elektrokapillarität. Sie liegt ferner zu Grunde der Nernstschen Theorie der Lösungstension, durch die zum ersten Male ein klares und anschauliches Bild des Mechanismus der Entstehung von Potentialdifferenzen gegeben wurde. Die Flächendichte der Elektrizität in der Doppelschicht ist nun eine Funktion der Potentialdifferenz, und da diese nach der bekannten Nernstschen Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

von dem osmotischen Druck $p$ den betreffenden Ionen oder der diesem proportionalen Konzentration $c$ abhängt, auch eine Funktion von $c$. Ein durch eine Zelle fliessender Strom ändert nun primär in bekannter Weise die Konzentration $c$ an der Elektrode, damit aber indirekt die Flächendichte der Doppelschicht. Ein Teil der durch den Strom an die Elektrode herangeführten Ionen lagert sich also, wie weiter unten

[1]) Drud. Ann. **6**, 125 (1901). [2]) Wied. Ann. **41**, 1 (1890).
[3]) Wied. Ann. **7**, 337 (1879).

noch des nähern auseinandergesetzt werden soll, der Elektrode, die Doppelschicht bildend, auf, er kann also nicht diffundieren. Ist dieser Bruchteil gegenüber der gesammten herangeführten Ionenmenge gross, so sind wir dem Fall nahe, wo $\mathfrak{C} =$ konst. und $\vartheta = o$ ist, ist er nur klein, so gelten die Warburgschen Gesetze $\mathfrak{C} . \sqrt{m} =$ konst. und $\vartheta = \frac{\pi}{4}$.

Entsprechend dem Dualismus in der Theorie der Elektrokapillarität und der Tropfelektroden ergibt sich also, je nach dem gewählten Ausgangspunkt, die eine oder die andere Theorie der Polarisationskapazität. Rein formell vermögen beide Theorien die Erscheinungen zu erklären. Allein eine nähere Untersuchung wird zeigen, dass eine Entscheidung zwischen beiden möglich ist, und besonders, dass die Doppelschichtentheorie viel spezieller und weitgehender das Verhalten von Elektroden in Bezug auf die Polarisationskapazität voraussehen lässt als die Oberflächendichtigkeitstheorie.

## II. Doppelschichtentheorie und Oberflächendichtigkeitstheorie der Polarisationskapazität.

Die primäre Folge des Stromdurchgangs durch eine elektrolytische Zelle ist natürlich die Konzentrationsveränderung an den Elektroden gemäss der Theorie von Warburg. Die infolge der hiermit verbundenen Änderung der Potentialdifferenz auftretende Variation der Flächendichte der Doppelschicht erfolgt nun aber von selbst, ohne dass also von aussen Elektrizität zugeführt zu werden braucht; denn bekanntlich gehört zu jeder Konzentration eine bestimmte Potentialdifferenz, die sich z. B. beim Eintauchen eines Metalls in eine Lösung, stets von selbst einstellt, ohne einen Strom hervorzurufen. Würde also weiter nichts geschehen, so würde die Doppelschicht bei der Betrachtung der Polarisation nicht in Frage kommen. Nun tritt aber infolge der Ausbildung einer Doppelschicht oder einer Änderung ihrer Flächendichte eine Konzentrationsänderung in nächster Nähe der Elektrode auf. Diese Auffassung der Ladung eines eingetauchten Metalls bildet bekanntlich die Grundlage der Nernstschen Theorie der Tropfelektroden.

Ist also das Metall z. B. *Hg* in $H_2SO_4$-Lösung, gesättigt mit $Hg_2SO_4$, positiv geladen gegenüber der Lösung, so ist eine Konzentrationsverminderung mit einer Verkleinerung der Potentialdifferenz verbunden. Infolgedessen wird ein Teil der in der negativen Seite der Doppelschicht im Elektrolyten befindlichen Anionen frei, vereinigt sich mit der gleichen Menge *Hg*-Ionen, d. h. bringt sie zur Lösung und ver-

grössert auf diese Weise die Konzentration um ein geringes. Das Umgekehrte ergibt sich, wie ohne weiteres ersichtlich, für eine Konzentrationsvermehrung. Ist jenseits des sogen. absoluten Nullpunktes das *Hg* negativ geladen, befindet sich ihm gegenüber im Elektrolyten also eine Schicht positiver *Hg*-Ionen, so ist jetzt eine Konzentrationsverminderung von einer Zunahme der Potentialdifferenz begleitet. Es treten deshalb bei denselben *Hg*-Ionen aus dem *Hg* in die Doppelschicht, werden aber dort entsprechend dem Konzentrationsverhältnis der *Hg*-Ionen und der andern positiven Ionen, in unserm Falle also der *H*-Ionen, grösstenteils durch diese ersetzt; denn die Zusammensetzung der Ionen in der Doppelschicht muss natürlich ihrem Konzentrationsverhältnis in der Lösung entsprechen. Wir erhalten also jetzt eine Vergrösserung der Konzentration, das Gegenteil, wie ersichtlich, bei einer Konzentrationszunahme. In jedem Fall bewirkt die mit der Konzentrationsänderung verbundene Änderung der Flächendichte der Doppelschicht eine Verkleinerung dieser Konzentrationsänderung. Da nun sowohl die Ausbildung der Doppelschicht wie die Verteilung der Ionen in ihr nach allem, was man zur Zeit davon weiss, so gut wie momentan erfolgt, so verhält sich die Doppelschicht tatsächlich wie ein Kondensator, der einen Teil der durchgeschickten Elektrizitätsmenge in sich aufnimmt. Mit andern Worten, es gilt an einer polarisierbaren Elektrode das Faradaysche Gesetz nicht mehr streng, die Konzentrationsänderung infolge des Stromdurchganges ist geringer, als sie nach diesem sein sollte, ein Teil des Stromes dient zur Ladung oder Entladung der vorhandenen Doppelschicht. In der folgenden mathematischen Formulierung der Erscheinungen können wir also die Doppelschicht einfach wie eine Kondensatorkapazität behandeln.

Es soll im folgenden lediglich die von der Stromamplitude unabhängige, d. h. die sogen. Initialkapazität behandelt werden. Gegenüber so schwachen Wechselströmen, wie sie zur Messung von Initialkapazitäten verwandt werden dürfen, können wir jedenfalls die Doppelschichtenkapazität als eine Konstante betrachten, zumal ihre Änderung auch bei starker Variation der Potentialdifferenz nach allem, was wir wissen, nicht beträchtlich sein dürfte.

Wir wollen der Einfachheit halber die Formeln nicht für die Polarisationskapazität des Platins entwickeln, die sich natürlich ganz analog ergeben, sondern für Elektroden in der Lösung ihrer Salze, der ein Überschuss eines Elektrolyten mit gleichem Anion zugesetzt ist, d. h. für sogen. umkehrbare Elektroden erster Art.

Der Gang der Rechnung ist natürlich analog der von Warburg.

Die $z$-Achse stehe senkrecht auf der Elektrode mit der positiven Richtung nach dem Elektrolyten zu, dann gilt für die Diffusion in diesem die bekannte Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \varkappa \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}; \tag{4}$$

wo $c$ die Konzentration des betreffenden Ions, $\varkappa$ die Diffusionskonstante bedeutet.

Würde die Doppelschicht nicht in Betracht kommen, so würde nach der Rechnung von E. Neumann[1]) die Vermehrung des Metallsalzes an der Elektrode, an der $z = 0$ ist, infolge des Stromes $i$ betragen:

$$\mu = \frac{i}{\varepsilon}$$

in g-Äquivalenten, wo $\varepsilon$ die Ladung eines g-Ions bedeutet. Da aber die Elektrizitätsmenge $\frac{dQ}{dt}$ zur Ladung der Doppelschicht verbraucht wird, wo $Q$ die Dichte der Elektrizität pro Flächeneinheit bedeutet, so haben wir für die Vermehrung der Konzentration:

$$\mu' = \frac{i}{\varepsilon} - \frac{q}{\varepsilon}\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{i}{\varepsilon} - \frac{C'}{\varepsilon} \cdot q \cdot \frac{\partial E}{\partial t},$$

da die Doppelschichtenkapazität $C' = \frac{Q}{E}$ ist. $q$ bedeutet hier die Oberfläche und $E$ die Potentialdifferenz.

Diese durch den Strom an die Elektrode herangeführte Salzmenge muss nun im stationären Zustande gleich der durch den entstehenden Diffusionsstrom fortströmenden sein. Diese letztere Menge beträgt aber:

$$q \cdot \varkappa \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0},$$

also muss sein:

$$0 = \mu' + q \cdot \varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{i}{\varepsilon} - \frac{C'.q}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + q \cdot \varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0},$$

oder für einen Wechselstrom $i = a \sin mt$:

$$\frac{a}{q.\varepsilon} \sin mt = -\varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} + \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial E}{\partial t}.$$

Da nun $E$ bekanntlich eine Funktion von $c$ ist, so können wir schreiben:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{\partial c}{\partial t},$$

also ist für:

$$z = 0 \;\Big|\; \frac{a}{q.\varepsilon} \sin mt = -\varkappa \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} + \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}. \tag{5}$$

[1]) Loc. cit.

Als zweite Bedingungsgleichung bekommen wir, da im Innern des Elektrolyten die Konzentration konstant bleibt, für:

$$z = \infty \mid c = c_0 . \tag{6}$$

Unsern Gleichungen (4), (5), (6) genügt das Integral:

$$c = c_0 - B \cdot \frac{a}{q\varepsilon} \cdot e^{-\frac{z}{\zeta}} \cos\left(mt - \frac{z}{\zeta} + \vartheta\right), \tag{7}$$

wo:
$$\zeta = \sqrt{\frac{2\varkappa}{m}},$$

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{1}{1 + \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\varkappa}}}$$

und:
$$B = \frac{\sin\vartheta}{\sqrt{\frac{\varkappa m}{2}}},$$

für sehr schwache Ströme können wir setzen:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \frac{E - E_0}{c - c_0} = \frac{p}{c - c_0},$$

wo $p$ die elektromotorische Kraft der Polarisation bedeutet.

Also ist:

$$p = (c - c_0)_{t=0} \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} = -B \frac{a}{q.\varepsilon} \cdot \cos(mt + \vartheta) \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$$

$$= \frac{a}{q.\varepsilon} \cdot \frac{\sin\vartheta}{\sqrt{\frac{\varkappa m}{2}}} \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right].$$

Anderseits gilt für die Polarisation die oben erwähnte empirische Formel:

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C}.m} \cdot \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right].$$

Durch Vergleichung dieser beiden Ausdrücke findet man für die Kapazität pro Flächeneinheit:

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{\mathfrak{C}}{q} = \frac{\varepsilon}{\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\varkappa}{2m}}}{\sin\vartheta}, \tag{8}$$

und für die Phasenverschiebung:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{1}{1 + \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\varkappa}}}. \tag{9}$$

Ist nun $\frac{C'}{\varepsilon}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ sehr gross gegen 1, so ist:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{1}{\frac{C'}{\varepsilon}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}\cdot\sqrt{\frac{2m}{\varkappa}}} \tag{10}$$

sehr klein und kann gleich $\sin\vartheta$ gesetzt werden. In diesem Falle nähert sich also $\vartheta$ der Null. Setzen wir ferner diesen Wert für $\vartheta$ in den Ausdruck für $\mathfrak{C}_1$ ein, so ergibt sich:

$$\mathfrak{C}_1 = C', \tag{11}$$

also gleich der Kapazität der Doppelschicht.

Da nun bekanntlich:

$$E = \frac{RT}{n}\log\frac{p}{P} = \frac{RT}{n}\log\frac{c}{C''}$$

ist, also:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} = \frac{RT}{nc_0} = \frac{k}{c_0}$$

ist, so wird dieser Fall dann eintreten, wenn $c_0$ klein ist. Ist anderseits $c_0$ gross, so wird $\frac{C'}{\varepsilon}\cdot\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}\cdot\sqrt{\frac{2m}{\varkappa}}$ sehr klein gegenüber 1, es wird dann also:

$$\operatorname{tg}\vartheta = 1, \quad \vartheta = \frac{\pi}{4}, \quad \sin\vartheta = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{12}$$

und:

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{\varepsilon}{\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}}\cdot\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} = \frac{k'}{\sqrt{m}}. \tag{13}$$

Hier haben wir also den Fall, der der ersten von Warburg aufgestellten Theorie entspricht.

Nach der hier entwickelten Theorie haben wir also zu erwarten, dass bei grosser Konzentration die Kapazität umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl und $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ ist, dass dagegen bei kleiner Konzentration die Kapazität konstant und $\vartheta = 0$ ist. Polarisieren wir also z. B. eine *Hg*-Elektrode mit Gleichstrom, so ist vorauszusehen, dass mit Zunahme der Polarisation, d. h. mit Abnahme der Konzentration die Kapazität, die anfangs dem Gesetz $\mathfrak{C} = \frac{k}{\sqrt{m}}$ genügt, mehr und mehr konstant wird, und dass gleichzeitig $\vartheta$ von dem Werte $\frac{\pi}{4}$ aus sich der Null nähert.

In der formell gleichen Warburgschen Theorie steht an Stelle des entscheidenden Faktors:

$$\frac{C'}{\varepsilon}\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \text{ der Ausdruck } \mu = \frac{\partial \Gamma}{\partial c},$$

in dem $\Gamma$ die Oberflächendichte des gelösten Salzes bedeutet; $\mu$ wird gegenüber den äusserst schwachen Wechselströmen als eine, natürlich von der Anfangskonzentration $c_0$ abhängige Konstante betrachtet.

Nun ist es wahrscheinlich, dass die Doppelschichtenkapazität mit der Natur des Metalls und der die Belegung bildenden Ionen, sowie mit der Potentialdifferenz sich, wenn auch etwas, so doch nicht beträchtlich, zum mindesten nicht in der Grössenordnung ändert.

Bei sehr schnellen Wechselstromschwingungen, bei denen, wie ja auch die Formeln zeigen, der Einfluss der Diffusion verschwindet, muss hiernach die Kapazität nicht nur konstant, sondern auch bei allen Metallen angenähert gleich sein.

Da ferner $\frac{\partial E}{\partial c}$ umgekehrt proportional $c$ ist, so wird nach dieser Theorie ganz allgemein bei allen Metallen die konstante und von der Schwingungszahl unabhängige Doppelschichtenkapazität die Polarisationskapazität bedingen, wenn $c$, d. h. die elektromotorisch wirksame Ionengattung klein wird. Dies bestätigt sich nun in der Tat in den in der Einleitung erwähnten Messungen von M. Wien, Orlich und Elsa Neumann: in allen den Fällen, in denen sie eine konstante Kapazität fanden, ist die Konzentration der betreffenden Ionengattung sehr gering.

Über die Grösse $\mu = \frac{\partial \Gamma}{\partial c}$ seiner Theorie dagegen vermag Warburg nur bei Quecksilber etwas auszusagen. Die Oberflächendichte $\Gamma$ wird aber, wie das ja auch G. Meyer[1]) annimmt, sowohl von der Natur des Metalls wie der des gelösten Salzes abhängen. Über ihre Grösse und über ihre Abhängigkeit von $c$, d. h. über $\mu$ ist im allgemeinen nichts bekannt. Da ein negatives $\mu$ eine Phasenverschiebung von mehr als 45° bei konstanter Kapazität ergeben würde, was nach allen bisherigen Beobachtungen wohl ausgeschlossen ist, so muss Warburg weiter die Annahme machen, dass $\mu$ positiv ist. Vor allem lässt seine Theorie nicht voraussehen, wann die Polarisationskapazität unabhängig von der Schwingungszahl wird, denn ebenso wie über $\mu$, weiss man bisher auch über die Abhängigkeit der Grösse $\mu$ von der Konzentration bei den meisten Metallen nichts.

[1]) Wied. Ann. **67**, 433 (1899).

Nur für Quecksilber kann Warburg, wie erwähnt, die Werte von $\Gamma$ und $\mu = \frac{\partial \Gamma}{\partial c}$ angeben. Nach seiner Theorie der Elektrokapillarität[1]) ist nämlich:

$$\Gamma = -\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial E},$$

wo $\sigma$ die Konstante der Oberflächenspannung bedeutet. Da $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ aus der Elektrokapillarkurve bekannt ist, so lässt sich auf diese Weise $\Gamma$ berechnen. Es ergibt sich weiter daraus:

$$\mu = \frac{\partial \Gamma}{\partial c} = -\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E . \partial c},$$

also auch $\mu$ lässt sich für verschieden stark polarisiertes Quecksilber berechnen und damit entscheiden, welchem Grenzfall sich die Polarisationskapazität bei verschieden starker Polarisierung nähern wird.

Analog können wir nun aber auch den $\mu$ entsprechenden Ausdruck der Doppelschichtentheorie $\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ nach der Lippmann-Helmholtzschen Theorie für polarisiertes Quecksilber berechnen. Nach dieser Theorie ist:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -Q = -C' . E,$$

worin $Q$, wie schon erwähnt, die Flächendichte der Elektrizität bedeutet, $C'$ die als konstant angenommene Doppelschichtkapazität. Daraus ergibt sich:

$$C' \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \gamma}$$

und:

$$\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} = -\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial c}.$$

Wir bekommen also für die den beiden Theorien entsprechenden Ausdrücke $\mu$ und $\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ denselben Wert, es wäre also daraus zu schliessen, dass wenigstens bis zum Maximum der Oberflächenspannung, bis wohin die Warburgsche Theorie der Elektrokapillarität zunächst nur gültig ist, beide Theorien über das Verhalten der Polarisationskapazität dasselbe aussagen, nämlich, wie sich aus $\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} = \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \frac{k}{c_0}$ direkt ergibt, ein Annähern der Kapazität an Konstanz mit zunehmender kathodischer Polarisation des Quecksilbers.

---

[1]) Wied. Ann. 41, 1 (1890).

Allein, wenn auch an dieser Stelle auf die Theorie der Elektrokapillarität nicht näher eingegangen werden soll, so muss hier doch folgendes gesagt werden.

Bei der Warburgschen Theorie der Elektrokapillarität wird die Annahme gemacht, dass die Oberflächendichte $\Gamma$ sich nur sehr langsam mit der Volumendichte $c$ in das Gleichgewicht setze, so langsam, dass hiervon überhaupt abgesehen wird, so dass $\Gamma$ also lediglich eine Funktion der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge und der Oberfläche ist. Da hiernach die elektromotorische Kraft der Polarisation unabhängig von der Konzentration $c$ und lediglich von $\Gamma$ abhängen soll, so dürfte diese Annahme im Widerspruch mit der Theorie der Konzentrationsketten stehen, nach der die elektromotorische Kraft nur durch $c$ bedingt ist.

Nun setzt Warburg in seiner erweiterten Theorie der Polarisationskapazität[1]) für die elektromotorische Kraft einer polarisierten Elektrode die Formel für Konzentrationsketten an und macht weiterhin die Annahme, dass $\Gamma$ sich mit der Konzentration $c$ ins Gleichgewicht setzt selbst bei Konzentrationsänderungen durch Wechselströme von 1000 Wechseln pro Sekunde. Der Oberflächendichte $\Gamma$ werden also in den beiden Arbeiten verschiedene, einander widersprechende Eigenschaften beigelegt. Hätte $\Gamma$ die ihm in der Theorie der Elektrokapillarität beigelegten Eigenschaften, so müsste eine Elektrode in dem Gebiet wo $\mu$ gross ist, mit zunehmender Schwingungszahl des Wechselstroms immer polarisierbarer werden, also eine Abnahme der Kapazität zeigen.

Um ferner die Palmaerschen Versuche über Tropfelektroden nach der Oberflächendichtigkeitstheorie zu erklären, musste G. Meyer[2]) eine sehr schnelle Ausbildung der Oberflächendichte annehmen, ebenfalls im Widerspruch mit der Grundhypothese der Warburgschen Theorie der Elektrokapillarität.

Es dürfte hier also ein Widerspruch vorliegen, der die erwähnte Hypothese der Warburgschen Theorie der Elektrokapillarität als unsicher erscheinen lässt. Da auf dieser aber die Aussagen über $\Gamma$, $\mu$ und $\frac{\delta \mu}{\delta c}$ basieren, so werden auch diese Grössen, die das Verhalten der Polarisationskapazität charakterisieren, hiervon betroffen.

Alle bisherigen Ableitungen der Gleichung für die Elektrokapillarität nach der Lippmann-Helmholtzschen Theorie enthalten nun allerdings eine der Warburgschen analoge, mit der Theorie der Konzen-

[1]) Drud. Ann. **6**, 125 (1901).
[2]) Wied. Ann. **67**, 433 (1899).

trationsketten im Widerspruch stehende Annahme, nämlich dass an einer polarisierbaren Elektrode durch einen Strom nicht die Ionenkonzentration, sondern nur die elektrische Flächendichte geändert wird; sie bedürfen also in dieser Hinsicht ebenfalls einer Korrektion.

Allein um das Verhalten polarisierten Quecksilbers voraussagen zu können, bedarf die Doppelschichtentheorie der Polarisationskapazität nicht der Theorie der Elektrokapillarität. Denn der Ausdruck $\frac{C}{\varepsilon}\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$ wird, da $\frac{\partial E}{\partial c}$, wie schon oben hervorgehoben, umgekehrt proportional $c$ ist, gross, wenn $c$ klein ist und umgekehrt. Durch eine angelegte polarisierende Kraft kann aber $c$ ebenso geändert werden, wie durch chemische Mittel; $c$ ist dann nach der Theorie der Konzentrationsketten zu berechnen. Es lässt sich hiernach erwarten, dass mit Erhöhung der kathodisch polarisierenden Kraft, also mit Verminderung der Ionenkonzentration sich die Kapazität des Quecksilbers mehr und mehr der Konstanz nähert, und es ändert sich hierin nichts, wenn das Maximum der Oberflächenspannung oder der eventuell hier gelegene sogenannte absolute Nullpunkt überschritten wird.

Die Warburgsche Theorie der Elektrokapillarität in ihrer ursprünglichen Form, die ja bisher allein uns über die Oberflächendichte $\Gamma$ etwas aussagt, vermag bekanntlich die elektrokapillaren Erscheinungen nur bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Quecksilbers zu erklären. Wollte man ihre Gültigkeit auch darüber hinaus postulieren, so müsste man hier eine Oberflächenverdünnung des *Hg*-Salzes annehmen, eine wohl recht willkürliche Annahme. Diese Lücke der Theorie suchte bekanntlich G. Meyer in mehrern Arbeiten auszufüllen durch die Annahme von Amalgambildung jenseits des Maximums der Oberflächenspannung und dadurch herbeigeführte Verminderung dieser letztern.

Nun ist die Existenz eines Wasserstoffamalgams nicht nur nicht erwiesen, sondern muss auch als äusserst zweifelhaft bezeichnet werden. Kalium- und Natriumamalgambildung wird allerdings in gewissem Grade eintreten, denn nach der Nernstschen[1]) Theorie der Abscheidung von Metallgemischen gilt bekanntlich:

$$\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C_2}{c_2}},$$

worin in unserm Falle z. B. $C_1$ die Lösungstension des *Hg*, $C_2$ die des *K*, $c_1$ die Konzentration der *Hg*-, $c_2$ die der *K*-Ionen und $n_1$ und $n_2$ die

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 539 (1897).

betreffenden Wertigkeiten bedeuten; $C_1$ ist nach Schoeller[1]) der Konzentration des *K* im *Hg* proportional. Einer jeden Potentialdifferenz entspricht hiernach also eine bestimmte Konzentration des *K* oder *Na* im *Hg*, aber wegen der ausserordentlich hohen Lösungstension des *K* und *Na* bei mässiger kathodischer Polarisation, wie man sie bei Versuchen über Elektrokapillarität anwendet, eine ungeheuer geringe. Dann sollte man aber nach Analogie der verdünnten Lösungen eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers von der *K*-, resp. *Na*-Konzentration erwarten, die bekanntlich nicht vorhanden ist.

Muss die G. Meyersche Hypothese aus diesen Gründen als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden, so lässt sie doch ein bestimmtes Verhalten der Polarisationskapazität voraussehen, das einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich ist. Würde man nämlich mit G. Meyer annehmen, dass jenseits des Maximums der Oberflächenspannung der Strom lediglich oder wenigstens grösstenteils z. B. Kalium zur Abscheidung brächte, und zwar in beträchtlicher Menge, so würde diese Amalgamelektrode vollkommen vergleichbar sein einer Platinelektrode, die mit zunehmender kathodisch polarisierender Spannung immer stärker mit Wasserstoff beladen wird. Die Polarisationskapazität mit Wasserstoff beladenen Platins nähert sich aber erfahrungsgemäss[2]) mit zunehmender Beladung dem Grenzfall, für den $\mathfrak{C}\sqrt{m} =$ konstant gilt; dies hätten wir unter Zugrundelegung der G. Meyerschen Hypothese auch bei kathodisch polarisiertem Quecksilber jenseits des Maximums von $\sigma$ zu erwarten, während unsere Theorie, die nicht mit merklicher Amalgambildung rechnet, wie schon erwähnt, eine konstante Kapazität in diesem Falle voraussehen lässt; hier ist also eine Entscheidung durch das Experiment möglich, die, wie wir hier vorwegnehmen wollen, völlig zu Gunsten der oben entwickelten Doppelschichtentheorie ausfällt.

Warburg hat seine Theorie speziell für Platin, das mit Wasserstoff beladen ist, entwickelt. Dieser Fall ist insofern komplizierter als die bisher behandelten, da hier noch zu berücksichtigen ist, dass Diffusion ausser in der wässrigen Lösung auch noch im Platin stattfindet, und ferner, dass an der Trennungsfläche stets das Verteilungsgleichgewicht bestehen muss. Nach der Doppelschichtentheorie ergeben sich die gleichen Formeln, nur ist in ihnen wieder an Stelle von $\mu = \frac{\partial \Gamma}{\partial c}$ zu setzen $\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0}$, wo hier unter $c$ aber die Konzentration des Wasserstoffs im Platin zu verstehen ist.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 259 (1898—1899).
[2]) Drud. Ann. **6**, 116 (1901).

Die Doppelschichtentheorie liefert uns hier wieder in bekannter Weise das Resultat, dass mit zunehmender Beladung, sei es mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlor, also bei zunehmender kathodischer und anodischer Polarisation immer mehr $\mathfrak{C} \cdot \sqrt{m}$ sich der Konstanz und die Phasenverschiebung $\vartheta$ sich $\frac{\pi}{4}$ nähert, während im unbeladenen Zustande $\mathfrak{C} =$ konst. und $\vartheta = 0$, oder wenigstens sehr klein sein muss. Die Versuche von Schönherr[1]) und M. Wien[2]) bestätigen für Wasserstoffbeladung bekanntlich im allgemeinen diese Forderungen; näher soll hierauf noch in einem spätern Kapitel eingegangen werden.

Warburg kommt mit seiner Theorie zu denselben Schlussfolgerungen, allerdings nur mittels eines Analogieschlusses vom Quecksilber auf Platin, da er über $\Gamma$ und $\mu$ bei Platin direkt nichts aussagen kann. Abgesehen davon, dass dieser Schluss wegen der Verschiedenheit beider Metalle vielleicht als etwas gewagt zu bezeichnen ist, unterliegen daher hier die Aussagen über $\Gamma$ und $\mu$ denselben Bedenken wie beim Quecksilber, die oben erwähnt wurden.

Als wesentlicher Vorzug der Doppelschichtentheorie dürfte daher wohl anzusehen sein erstens, dass sie ganz allgemein das Verhalten aller Metalle voraussehen lässt, und zweitens, dass sie unabhängig ist von den zur Zeit unsichern Grundlagen der Theorie der Elektrokapillarität.

## III. Messungen der Polarisationskapazität des Quecksilbers.

Zu einer experimentellen Prüfung der Theorie schienen vor allem Quecksilberelektroden geeignet, da nach allen bisherigen Beobachtern die sonst bei Messungen der Polarisationskapazität fast stets vorhandenen unkontrollierbaren und für die Messung äusserst störenden Änderungen der Kapazität bei ihnen am geringsten sind, was man wohl mit Recht aus der stets gleich guten Beschaffenheit der Oberfläche erklärt. Ferner schienen Messungen am Quecksilber besonders interessant wegen der Beziehung der Polarisationskapazität zur Theorie der Elektrokapillarität und schliesslich, weil jenseits des Maximums der Oberflächenspannung eine Entscheidung zwischen der Doppelschichtentheorie und der Warburg-Meyerschen möglich ist.

Da vor allem der Einfluss der Konzentration auf das Verhalten der Kapazität zu untersuchen war, so änderte ich die Konzentration auf Anraten von Herrn Prof. Nernst und nach dem Vorgehen von Orlich[3])

[1]) Drudes Ann. **6**, 116 (1901). [2]) Drudes Ann. **8**, 372 (1902).
[3]) Loc. cit.

und Scott[1]) durch eine angelegte Gleichstromspannung; es ist auf diese Weise eine weit stärkere und bequemere Änderung von $c$ möglich als mit chemischen Mitteln. Allerdings ergaben sich daraus wieder andere, unerwartete Schwierigkeiten. Das man bei dieser Methode nicht für $i = \infty$, sondern nur in der nähern Umgebung der Elektrode $c = c_0$ hat, ist deshalb nicht von Belang, da die Konzentrationswellen des Wechselstromes schon in allernächster Nähe der Elektrode fast völlig abklingen.

### 1. Versuchsanordnung.

Da die Kapazität ein und derselben Elektrode im unpolarisierten und verschieden stark polarisierten Zustande untersucht werden sollte und bekanntlich die Kapazität sich mit der Polarisation sehr stark ändert, so galt es, eine Methode anzuwenden, die sowohl grosse wie kleine Kapazitäten möglichst genau zu messen gestattet. Es lag nahe, die Nernst-Gordonsche Methode — direkte Vergleichung der Polarisationskapazität mit einer Kondensatorkapazität in der Brücke — zu wählen, die vor allem eine Gleichstrompolarisation[1]) leicht ermöglicht. Hätte man konstante und hinreichend grosse Kondensatoren, so würde diese Methode den Anforderungen entsprechen. Allein da sich konstante, d. h. zu Messzwecken geeignete Kondensatoren nur bis zu recht mässigen Grössen ohne grosse Schwierigkeit herstellen lassen, so kommt man bei der Vergleichung grosser Polarisationskapazitäten mit diesen kleinen Kondensatoren sehr nahe ans Ende der Brücke, muss daher, um der Widerstandsbedingung zu genügen, grosse Widerstände einschalten, was Unzuträglichkeiten im Gefolge hat. Die Oberfläche der zu messenden Elektrode und damit die Polarisationskapazität einfach kleiner zu wählen, verbietet sich aber aus dem Grunde, weil einmal der Widerstand gegenüber der Kapazität zu sehr wächst und anderseits die Stromdichte zu gross werden würde, deren obere Grenzen durch die Bedingung der Initialkapazität gegeben ist, während das Minimum der Gesamtstromstärke durch die Empfindlichkeit des Messinstrumentes vorgeschrieben ist.

Im Gegensatz zu ihr ist die Wiensche Methode — Vergleich der Polarisationskapazität mit einer in denselben Brückenzweig eingeschalteten Selbstinduktionsrolle, wobei die Nullbedingung $C = \frac{1}{m^2 p}$ lautet, falls mit $p$ der Selbstinduktionskoeffizient bezeichnet wird —, die auch von Elsa Neumann[2]), Schönherr[2]) und andern benutzt wurde, besonders gut verwendbar bei der Messung sehr grosser Kapazitäten, da hier eine

[1]) Wied. Ann. **67**, 388 (1899). [2]) Loc. cit.

grosse Kapazität durch eine kleine Selbstinduktion kompensiert wird und umgekehrt. Aus demselben Grunde ist sie demnach ungeeignet zur Bestimmung kleiner Kapazitäten, weil die Herstellung variabler Selbstinduktionsrollen von mehr als $10^{10}$ cm mit Schwierigkeiten verbunden, vor allem aber wieder einen zu grossen Widerstand bei Voraussetzung eines handlichen Apparats in die Brücke einführen würde.

Es blieb daher nur übrig, beide Methoden zu verwenden, für die grosse Kapazität die letzte, für kleine die von Scott benutzte. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen jene ausreichte. Um schnell die eine oder die andere verwenden zu können, war die Einrichtung so getroffen, dass mit ganz wenigen Umschaltungen eine Kombination in die andere übergeführt werden konnte.

Eine Schwierigkeit bestand noch wegen der Einschaltung einer polarisierenden Gleichstromquelle in die Wiensche Anordnung. Die Methode von Orlich[1]) — Einfügung einer zweiten Brücke in die eigentliche Brückenkombination — empfahl sich wenig wegen ihrer Kompliziertheit. Vor allem lag es nahe, den schon von Scott benutzten Kunstgriff zu verwenden, nämlich eine kleine Elektrode einer sehr grossen gegenüberzustellen, deren Kapazität als unendlich gross betrachtet werden kann; allerdings ist man hierdurch, falls das nötige Grössenverhältnis der Elektroden gewahrt bleiben soll, auf eine relativ geringe Grösse der zu untersuchenden Elektrode beschränkt. Ich benutzte daher folgende Anordnung (Fig. 1), die sich bei den Versuchen gut bewährte, nämlich die Einschaltung der Gleichstromquelle in den zur sekundären Spule des Induktoriums führenden Leitung.

In der Figur bedeutet $Z$ die Zelle, $S$ die Selbstinduktionsrolle, $T$ das Nullinstrument (Telephon, opt. Telephon u. s. w.), $C$ einen Kondensator, der vor das Telephon geschaltet ist, um dem Gleichstrom den Weg zu versperren. Bezeichnet nun $w$ den Widerstand des Brückendrahtes $a$, $b$, $W$ den Gesamtwiderstand des durch die sekundäre Spule gehenden Leitungsdrahtes, $E$ die direkt in diese Leitung eingeschaltete elektromotorische Kraft, so beträgt bekanntlich die an die Zelle angelegte polarisierende Kraft:

$$\varepsilon = E \cdot \frac{w}{W + w}.$$

Durch Variation von $E$ — Abzweigen vom Akkumulator $A$ — lässt sich daher $\varepsilon$ bequem ändern. Dass die Nullpunktsbedingungen bei dieser Methode die gleichen bleiben, wie bei der ursprünglichen Wienschen

[1]) Loc. cit.

Methode, ist ohne weiteres ersichtlich. Die Veränderung der Stromstärke infolge der Widerstandsänderung im sekundären Stromzweige, konnte leicht kompensiert werden durch entsprechende Variation des Primärstromes. Die elektromotorische Kraft der Polarisation an der kleinen Elektrode wurde bestimmt durch Messen der Potentialdifferenz dieser gegen die als konstant zu betrachtende grosse Elektrode nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Die hierzu erforderliche, bekannte Anordnung ist in der Figur fortgelassen, damit die Zeichnung nicht an Übersichtlichkeit verliert.

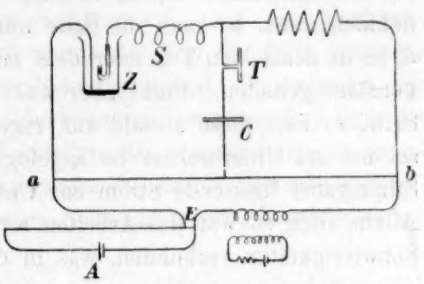


Fig. 1.

Als Nullinstrument in der Brücke benutzte ich das sogenannte optische Telephon von M. Wien mit den Schwingungszahlen 62·5, 125, 250 und 500. Es zeigte sich indessen bald, dass die Empfindlichkeit des Instruments bei dieser letzten Schwingungszahl infolge der starken Dämpfung der Membran, wie schon M. Wien bemerkt, beträchtlich geringer war, als bei den übrigen Schwingungszahlen. Es wurden daher nur zu Anfang einige Versuche mit ihr gemacht. Empfindlich und zugleich ohne besondere Schwierigkeiten anwendbar erwies sich das optische Telephon für die Schwingungszahlen 125 und 250. Bei der Schwingungszahl 62·5 fand ich es schwierig, den Ton des Wienschen Saitenunterbrechers längere Zeit auf konstanter Höhe zu erhalten. Ich benutzte schliesslich folgende Schaltung um ein gleichförmiges Arbeiten des Unterbrechers mit konstanter Schwingungszahl zu erzielen (Fig. 2).

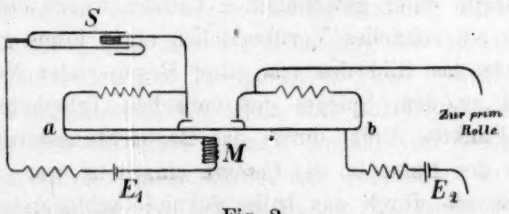


Fig. 2.

Hier bedeutet $a\,b$ die schwingende Saite, $M$ den dieselbe in Bewegung setzenden Magneten, $S$ eine elektromagnetisch betriebene Stimmgabel, $E_1$ den Akkumulator, der den unterbrechenden, $E_2$ den, der den unterbrochenen Strom liefert. Der Ton der Stimmgabel ist

derselbe wie der der Saite, oder die erste, zweite u. s. w. Oktave davon; bei meinen Versuchen benutzte ich eine mit der Schwingungszahl 250. Da der Unterbrechungsstrom hier seinen Weg über die Stimmgabel nehmen muss, so kann die Saite nur in Phase mit letzterer schwingen, d. h. in demselben Ton oder dem einer Oktave; dieser Ton wird daher konstant gehalten. Sinkt aber aus irgend einem Grunde der Ton der Saite, so hört diese alsbald auf, regelmässig zu schwingen. Der Nebenschluss am Unterbrecher ist angelegt, damit nicht der ganze durch die Stimmgabel fliessende Strom zur Unterbrechung der Saite benutzt wird. Allein auch so war das Arbeiten mit der Schwingungszahl 62 noch mit Schwierigkeiten verbunden, was in dem öfters abweichenden Werte bei dieser Schwingungszahl zum Ausdruck kommt.

Als Apparat zum Variieren der Selbstinduktion diente ein Wiensches Variometer[1]). Durch Aufsetzen einer Rolle auf den beweglichen, sowie auf den festen Teil hatte ich den Messbereich bis auf ca. $10^{10}$ cm vergrössert. Als variable Selbstinduktion unter $10^5$ cm diente ein nach der Angabe von Wien[2]) selbst hergestellter und geeichter Apparat, bestehend aus zwei aufeinander verschiebbaren Rollen.

Der Messkondensator war ein Edelmannscher Glimmerkondensator, dessen Kapazität 1·1 M.F. betragen sollte; durch Vergleich mit geeichten Selbstinduktionsrollen bestimmte ich in ganz guter Übereinstimmung hiermit seinen Wert zu 1·086 M.F. Paraffinkondensatoren, deren mir mehrere mit erheblich grösserer Kapazität zur Verfügung standen, erwiesen sich zu Messzwecken als wenig geeignet, einmal wegen ihrer Inkonstanz, besonders aber wegen ihrer nicht unbeträchtlichen Leitfähigkeit. Sie ergaben ausserdem bei Bestimmungen mit dem Telephon nur etwa den dritten Teil des angegebenen Wertes.

Die Schwingungszahl bestimmte ich anfangs auf optischem Wege. An die Rückseite einer gewöhnlichen Camera wurde eine Vorrichtung angesetzt, die ein schnelles Vorüberziehen eines Films gestattete. Auf letzterm wurde das Bild des von einer Bogen- oder Nernstlampe gelieferten und an dem Spiegel des optischen Telephons reflektierten, leuchtenden Punktes direkt durch das Beobachtungsfernrohr geworfen, das an Stelle der Linse in die Camera eingesetzt war. Der Weg des Lichtstrahls wurde durch das halbe Sekunde schlagende Pendel einer Uhr unterbrochen. Die zwischen zweien, von den Pendeldurchgängen

[1]) Herrn Professor Dr. Des Coudres sage ich für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der er mir diesen Apparat während längerer Zeit zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank.

[2]) Wied. Ann. 58, 37 (1896).

herrührenden Punkten liegenden Schwingungen einer halben Sekunde konnten so auf das genaueste abgezählt werden.

Da es sich indessen zeigte, dass eine derartige Genauigkeit doch wegen anderer Beobachtungsfehler unnötig sei, und das Verfahren immerhin etwas umständlich ist, so wurde der Ton der Saite späterhin auf eine Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl eingestimmt, bis die akustischen, resp. optischen Schwebungen verschwanden und das Telephon auf diesen Ton durch Vorstellen des Magneten genau eingestellt[1]). Eine Kontrolle der Schwingungszahl durch Bestimmung derselben in der Brücke mit bekannten Selbstinduktionskonstanten ergab eine sehr gute Übereinstimmung.

### 2. Versuchsresultate.

Schon Orlich[2]) fand, dass die Kapazität polarisierten Quecksilbers sehr inkonstant sei, und zwar, dass sie bei kathodischer Polarisation langsam, aber kontinuierlich abnehme; er gab daher seine Versuche bald auf. Ich stiess auf dieselbe Schwierigkeit, wie Orlich, und fand nach verschiedenen, orientierenden Versuchen, dass die Abnahme der Kapazität wesentlich dem Umstande zuzuschreiben sei, dass der Reststrom, der bekanntlich stets vorhanden ist, noch nicht stationär und damit die Konzentration an den Elektroden und die Potentialdifferenz nicht konstant geworden war. Es galt daher, die polarisierende elektromotorische Kraft längere Zeit vor dem Messen der Kapazität anzulegen; es stellte sich heraus, dass nach ca. 10—12 Stunden die Kapazität ziemlich konstant geworden war, wenigstens so weit, dass während der Messung mit verschiedenen Schwingungszahlen keine beträchtliche Änderung der Kapazität eintrat. Eine völlige Konstanz konnte ich auch nach weit längerem Warten bei den meisten Elektroden nicht erreichen, und zwar, wie sich zeigte, nicht wegen des Reststromes, sondern einmal infolge des Umstandes, dass sich die Benetzung des Quecksilbers an den Wänden der Elektroden und infolgedessen deren Oberfläche in unkontrollierbarer Weise änderte, vor allem aber auf Grund der sonderbaren Tatsache, dass sich bei einer grossen Anzahl von Elektroden, infolge der Elektrolyse durch den Reststrom das Quecksilber in Gestalt feiner Tröpfchen, bisweilen als ein grauer Hauch, im Laufe der Polarisation auf den *Hg*-Elektroden abschied, was natürlich ebenfalls die Oberfläche und auch die Kapazität in unangebbarer Weise vergrösserte.

[1]) Vergl. M. Wien, Wied. Ann. **44**, 681 (1891).
[2]) Loc. cit.

Infolge der beiden letztgenannten Umstände war es mir im allgemeinen auch nicht möglich, die Grösse der Kapazität der Flächeneinheit zu bestimmen, die aus verschiedenen Gründen, besonders in Rücksicht auf die Theorie der Elektrokapillarität, grosses Interesse besitzt. Ich habe mich lange Zeit bemüht, Elektroden ausfindig zu machen, die die genannten Übelstände nicht zeigten, allein ohne Erfolg; amalgamierte Platinelektroden, deren Oberfläche zunächst gut ausmessbar war, erwiesen sich als unanwendbar, weil nach längerer Polarisation das Quecksilber an ihnen in Tröpfchen zusammenlief und so die Grösse der Oberfläche veränderte. Ich benutzte schliesslich Elektroden von beistehender Gestalt (Fig. 3): Das Gefäss ist unten abgeschlossen, der eingeschmolzene Platindraht ragt einige Millimeter in das Quecksilber.

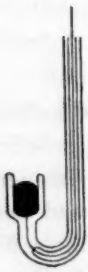


Fig. 3.

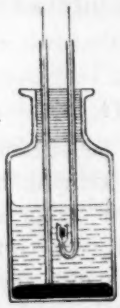


Fig. 4.

So war wenigstens eine Verschiebung des Meniskus infolge der Polarisation vermieden. Es wurden bei den meisten Versuchen Elektroden von je 4·5, 3 und 2·5 mm Durchmesser benutzt. Da die zweite Elektrode einen Durchmesser von 6—7 cm besass, konnte sie als unpolarisierbar gegenüber jener betrachtet werden. Die Gestalt eines ganzen zusammengesetzten Gefässes war die in Fig. 4 wiedergegebene.

Damit in ein und derselben Brückenkombination an einem Tage mehr als ein Wert gemessen werden konnte, wurden mehrere parallel geschaltete Flaschen die angegebene Zeit lang mit einer besondern Stromquelle polarisiert. Eine einfache Vorrichtung gestattete dann, je eine Flasche in die Brückenkombination mit gleicher polarisierender Kraft ohne Stromunterbrechung einzuschalten; eine Unterbrechung musste vermieden werden, da diese eine stundenlang andauernde Variation der Kapazität zur Folge gehabt hätte. Die geringe, wegen des Restromes nicht gänzlich zu vermeidende Veränderung der Potentialdifferenz an der Elektrode beim Einschalten in die Brückenkombination wurde so schnell als möglich kompensiert, noch eine Weile gewartet und dann die Messung vorgenommen. Anfangs wurde eine grössere Anzahl von Elektroden nacheinander erst bei der einen, darauf bei den andern Schwingungszahlen gemessen. Später aber erwies es sich, besonders bei den stärkern Polarisationen, als angebracht, je nur eine oder höchstens zwei Elektroden der Reihe nach bei sämtlichen Schwingungszahlen zu messen, da die Konstanz der Elektroden für das erstere

wenn auch bequemere, so doch längere Zeit für jede Elektrode in Anspruch nehmende Verfahren nicht gross genug war. Sämtliche untersuchten Elektroden wurden Tag und Nacht auf 25° gehalten in einem Wasserthermostaten mit Chloroformregulator, dessen Temperaturschwankungen weniger als 0·01° betrugen.

Beim Umlegen der Pole des Primärstromes zeigte sich je nach der Natur des Elektrolyten eine grössere oder geringere Änderung der Kapazität, auch als der Wechselstrom so schwach genommen wurde, dass die Initialkapazität längst erreicht war, und die Empfindlichkeit des optischen Telephons kein weiteres Abschwächen mehr erlaubte. Da diese Änderung wahrscheinlich der Verschiedenheit des Schliessungs- und Öffnungsstromes und der damit verbundenen Superposition einer mit dem Umlegen der Pole die Richtung wechselnden, wenn auch schwachen Gleichstrompolarisation zuzuschreiben war, so suchte ich die Ungleichheit durch geeignete Schaltung[1]) herabzusetzen. Da dies indessen nur zum Teil gelang, schien es das geratenste, beide Werte zu messen und den Mittelwert zu nehmen. Dass M. Wien[2]), der diesen Punkt einer besondern Prüfung unterzog, sowie Elsa Neumann diese Tatsache nicht beobachteten, dürfte damit hinreichend erklärt sein, dass beide stets zwei gleichgrosse Elektroden benutzten.

Ausser dem Verhalten der Kapazität gegenüber Wechselstrom von verschiedener Schwingungszahl gibt noch das des Widerstandes Aufschluss über die Vorgänge an der Elektrode. Bekanntlich findet man bei Messungen mit Wechselstrom eine von der Schwingungszahl abhängige Widerstandsvermehrung. Fasst man diese mit M. Wien[3]) als eine scheinbare, lediglich durch eine Phasenverschiebung der Polarisation hervorgerufene auf, so gilt bekanntlich für diesen Übergangswiderstand:

$$\Delta w = m \,.\, p \,.\, \operatorname{tang} \vartheta = \frac{\operatorname{tang} \vartheta}{m \,.\, C},$$

da ja:

$$p = \frac{1}{m^2 \,.\, C} \text{ ist.}$$

Hier bedeutet $C$ die scheinbare Kapazität, für die $C \,.\, \cos \vartheta = \mathfrak{C}$ gilt.

Die Phasenverschiebung $\vartheta$, deren Wert sich ergibt, wenn man $\Delta w$ und $C$ kennt, scheint nun im allgemeinen eine von der Schwingungszahl $m$ unabhängige Grösse zu sein, deren Wert zwischen 3—45° schwankt.

---

[1]) Vergl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität IV, 153.
[2]) Wied. Ann. 58, 37 (1896).
[3]) Wied. Ann. 58, 37 (1896).

Befinden wir uns in einem Konzentrationsgebiet, für das $C = \frac{k}{\sqrt{m}}$ gilt, so haben wir:

$$\Delta w = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{k . \sqrt{m}} \text{ oder } \Delta w . \sqrt{m} = k',$$

eine Beziehung, die E. Neumann, ebenso wie $\vartheta = 45^0$ bestätigt fand. In Lösungen, für die $C$ angenähert konstant ist, fand M. Wien (loc. cit.) für $\vartheta$ kleine, konstante Werte von ca. 3—4°. Nach der Theorie sollte bekanntlich streng genommen $\vartheta = 0$ oder, falls der Einfluss der Diffusion noch nicht ganz zu vernachlässigen wäre, $\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\text{konst.}}{\sqrt{m}}$ sein, worauf M. Wien[1]) neuerdings hinwies Diese, wenn auch geringe Phasenverschiebung ist also durch Diffusion nicht zu erklären.

$\Delta w$ ist direkt bestimmbar nur bei Kenntnis der Widerstandskapazität der Zelle. Da diese bei meinen Versuchen nicht zu messen war, verfuhr ich nach der Weise von Elsa Neumann[2]). Nimmt man nämlich an, dass $\operatorname{tg} \vartheta = h$ eine Konstante ist, wie es der Fall zu sein scheint, so ist der gesamte scheinbare Widerstand:

$$w_m = w + \Delta w.$$

Anderseits ist: $\Delta w = mph,$

also ist: $w_m - w = mph.$

Misst man nun z. B. bei zwei verschiedenen Schwingungszahlen $m$ die Grösse $w_m$ und $p$, so hat man zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten $w$ und $h$, damit ist aber auch $\Delta w$ und $\vartheta$ bekannt. Natürlich wurden ebenso wie von E. Neumann, zur Berechnung nicht zwei, sondern alle Bestimmungen benutzt und nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet.

**a. Lösung: Äqu.-normale $H_2SO_4$, gesättigt mit $Hg_2SO_4$,** spezifisches Gewicht der Lösung: 1·028.

Dass zu den Versuchen benutzte Quecksilber war zunächst mit $K_2Cr_2O_7$ und $H_2SO_4$, hierauf so lange durch Durchleiten von Luft gereinigt, bis keine Abscheidung mehr erfolgte, schliesslich durch vier- bis fünfmaliges Durchperlen in feinen Tröpfchen durch verdünnte $HNO_3$. Die Lösung, hergestellt durch Verdünnen konzentrierter $H_2SO_4$, gesättigt mit $Hg_2SO_4$, wurde nochmals mit $Hg_2SO_4$ und $Hg$ geschüttelt, längere Zeit stehengelassen und zum Gebrauch abfiltriert. Im Anschluss an die Versuche von Elsa Neumann wurden die Elektroden zunächst im unpolarisierten Zustande untersucht. Die Messungen wurden vorge-

[1]) Drudes Ann. 8, 372 (1902).

[2]) Loc. cit.

nommen, nachdem durch mehrtägiges Stehenlassen Konstanz eingetreten war. Um eine grössere Sicherheit der Resultate zu erzielen, wurden jedesmal drei Elektroden von verschiedenem Durchmesser gemessen.

Tabelle 1.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von ca. 2·5 mm unpolarisiert.
Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·651 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 1·70<br>$r$ 1·04 | 1·37 | 74·3 | 416 |
| 250 | $l$ 4·00<br>$r$ 3·39 | 3·70 | 110 | 434 |
| 125 | $l$ 10·8<br>$r$ 9·89 | 10·3 | 157 | 440 |
| 62·5 | $l$ 31·5<br>$r$ 23·6 | 27·6 | 255 | 466 |
| 250 | $l$ 4·08<br>$r$ 3·46 | 3·78 | 107 | 425 |

| $N$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ | $\Delta_w$ | $\Delta_w \cdot \sqrt{m}$ | $\operatorname{tg} \vartheta = m \cdot C \Delta w$ in absol. Einheiten |
|---|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 28·27<br>$r$ 24·85 | 26·56 | 5·19 | 290·9 | 1·212 |
| 250 | $l$ 27·93<br>$r$ 28·59 | 28·26 | 6·89 | 273·0 | 1·185 |
| 125 | $l$ 32·23<br>$r$ 29·74 | 30·98 | 9·61 | 263·3 | 1·185 |
| 62·5 | $l$ 36·79<br>$r$ 32·30 | 34·44 | 13·07 | 258·9 | 1·206 |
| 250 | $l$ 29·69<br>$r$ 27·42 | 28·55 | 7·18 | 284·5 | 1·210 |

Die unter $p$, dem Selbstinduktionskoeffizienten, und $W$, dem Widerstand eingetragenen doppelten, durch $l$ und $r$ unterschiedenen Zahlen geben die vor und nach Umschalten der Pole des Primärstroms erhaltenen Werte; wie man sieht, sind die Unterschiede nicht unbeträchtlich. Unter $p_m$ und $W_m$ sind die Mittelwerte angegeben. Der Widerstand $W$ ist in Ohm ($\Omega$), die Kapazität in Mikrofarad (M. F.) ausgedrückt. Die Werte für die Schwingungszahl $N = 250$ wurden zu Anfang und zu Ende der Versuchsreihe bestimmt, letztere stehen unter dem Strich und zeigen die während des Versuches eingetretene Änderung der Kapazität.

Wie die Tabelle zeigt, ist das Gesetz nicht streng erfüllt, die Abweichungen zeigen eine deutliche Gesetzmässigkeit, nämlich eine etwas stärkere Veränderung von $C$ mit der Schwingungszahl als umgekehrt proportional $\sqrt{m}$; analog verhält sich der Ausdruck $\Delta W \sqrt{m}$.

Derselbe Gang zeigt sich, wenn auch schwächer, in den Messungen von E. Neumann; er ist durch Einwirkung der Doppelschichtenkapazität nicht zu erklären, da diese den entgegengesetzten Gang verlangen würde. Es sei aber schon hier darauf hingewiesen, dass er zu erklären ist aus der nicht vollkommenen Dissociation des $Hg_2SO_4$; näher wird hierauf im Kapitel IV eingegangen werden.

Immerhin kann man die Beobachtungen im grossen und ganzen als eine Bestätigung der ursprünglichen Warburgschen Theorie und der Resultate von E. Neumann ansehen. Dass $\operatorname{tg}\vartheta$ nicht gleich 1, sondern etwas grösser gefunden wurde, dürfte wohl auch auf die den Gang in $C.\sqrt{m}$ bewirkende Ursache zurückzuführen sein.

In den beiden folgenden Tabellen, die die Ergebnisse für zwei andere Elektroden unter gleichen Verhältnissen enthalten, sind nur die Werte für die Kapazität angegeben, da die Widerstandsbestimmungen hier noch unsicherer waren.

Tabelle 2.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, unpolarisiert. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·651 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 1·17<br>$r$ 0·638 | 0·903 | 112 | 628 |
| 250 | $l$ 2·82<br>$r$ 2·30 | 2·56 | 158 | 627 |
| 125 | $l$ 6·30<br>$r$ 5·87 | 6·08 | 267 | 748 |
| 62·5 | $l$ 18·1<br>$r$ 14·5 | 16·3 | 397 | 787 |
| 250 | $l$ 2·72<br>$r$ 2·22 | 2·47 | 164 | 650 |

Tabelle 3.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, unpolarisiert. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·651 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 0·828<br>$r$ 0·328 | 0·576 | 176 | 986 |
| 250 | $l$ 1·56<br>$r$ 1·35 | 1·45 | 279 | 1106 |
| 125 | $l$ 3·76<br>$r$ 3·57 | 3·67 | 442 | 1240 |
| 62·5 | $l$ 11·21<br>$r$ 8·88 | 10·0 | 646 | 1280 |
| 250 | $l$ 1·56<br>$r$ 1·33 | 1·44 | 281 | 1114 |

Beide Tabellen bestätigen das Ergebnis der ersten.

In den folgenden, die die Werte für kathodisch polarisierte Elektroden enthalten, finden sich aus dem oben angegebenen Grunde die Bestimmungen mit der Schwingungszahl 500 nicht mehr.

Tabelle 4.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 24 Stunden kathodisch polarisiert mit 0·099 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·552 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 109·1<br>$r$ 116·4 | 112·7 | 3·60 | 143 |
| 125 | $l$ 425·4<br>$r$ 454·6 | 440·0 | 3·68 | 103 |

Tabelle 5.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 4.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 90·77<br>$r$ 94·37 | 92·57 | 4·38 | 174 |
| 125 | $l$ 329·9<br>$r$ 360·7 | 345·3 | 4·70 | 132 |

Tabelle 6.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 4.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 48·91<br>$r$ 53·09 | 51·00 | 7·95 | 315 |
| 125 | $l$ 165·2<br>$r$ 172·8 | 169·0 | 9·59 | 269 |

Tabelle 7.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 24 Stunden kathodisch polarisiert mit 0·097 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·554 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 117·0<br>$r$ 115·7 | 116·3 | 3·49 | 138 |
| 62·5 | $l$ 165·4<br>$r$ 160·3 | 162·8 | 3·98 | 78·9 |

Tabelle 8.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 7.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 93·44<br>$r$ 93·44 | 93·44 | 4·34 | 172 |
| 62·5 | $l$ 1309<br>$r$ 1274 | 1291 | 5·02 | 99·5 |

Tabelle 9.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 7.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 47·09<br>$r$ 47·45 | 47·27 | 8·58 | 340 |
| 62·5 | $l$ 484·9<br>$r$ 497·9 | 491·4 | 13·2 | 261 |

Diese letzten sechs Tabellen, die die Versuchsresultate für kathodische Gleichstrompolarisation mit ca. 0·1 Volt bei drei verschiedenen Schwingungszahlen geben, zeigen wohl genügend die interessante Tatsache, dass schon bei dieser schwachen Polarisation die Kapazität sich der Konstanz stark genähert hat, dass jedenfalls die Werte unter $C$ weniger als die unter $C \cdot \sqrt{m}$ von der Konstanz abweichen. Schon in diesem Gebiete also beginnt die Doppelschichtenkapazität das Übergewicht über die Leitungskapazität zu bekommen. Dies Resultat liess sich nach der Doppelschichtentheorie voraussehen. Denn, nehmen wir mit A. Ogg[1]) in der Lösung die Existenz von zweiwertigen *Hg*-Ionen an, so ergibt sich, wie eine leichte Rechnung zeigt, dass durch die Gleichstrompolarisation von 0·1 Volt die Konzentration der *Hg*-Ionen an der Elektrode auf ca. den 3000sten Teil verkleinert ist. Infolgedessen ist die Grösse $\frac{C'}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial E}{\partial c} = \frac{C'}{\varepsilon} \cdot \frac{k}{c}$, da sie umgekehrt proportional der Konzentration $c$ ist, auf den 3000fachen Wert gestiegen. Sie wird daher jetzt relativ gross im Vergleich zu 1 sein, d. h. es wird die Polarisationskapazität im wesentlichen nur noch durch die Doppelschichtenkapazität bedingt und ist daher der Konstanz nahe. In erhöhtem Masse haben wir dies natürlich bei stärkerer Polarisation zu erwarten.

Ferner ist die Grösse der Kapazität, wie zu erwarten, ganz bedeutend gesunken. Hierbei ist übrigens zu bedenken, dass die Werte für die Kapazität in den Tabellen die sogenannte scheinbare Kapazität:

$$C_1 = \frac{\mathfrak{C}_1}{\cos \vartheta}$$

darstellen; um die wahre Kapazität $\mathfrak{C}$ zu erhalten, müsste man also die obigen Werte mit $\cos \vartheta$ multiplizieren, die Kapazität bei unpolarisiertem Zustande der Elektrode also mit ca. 0·7, die bei polarisiertem Zustande dagegen mit einem von 1 nur wenig verschiedenen Faktor, da hier $\vartheta$ schon sehr klein sein dürfte; eine Berechnung von $\vartheta$ aus $C$ und $\Delta w$ ist wegen der Unbestimmbarkeit dieser letztern Grösse für diesen Fall leider ausgeschlossen.

[1]) Diese Zeitschr. 27, 285 (1898).

Tabelle 10.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 12 Stunden kathodisch polarisiert mit 0·203 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·448 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 47·55<br>$r$ 44·82 | 46·18 | 8·78 | 348 |
| 250e. | $l$ 46·81<br>$r$ 45·31 | 45·74 | 8·86 | 351 |
| 125 | $l$ 179·3<br>$r$ 171·8 | 175·5 | 9·24 | 259 |
| 62·5 | $l$ 722·2<br>$r$ 673·6 | 697·9 | 9·29 | 184 |

Tabelle 11.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 10.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 35·26<br>$r$ 33·01 | 34·13 | 11·9 | 471 |
| 250e. | $l$ 33·87<br>$r$ 32·25 | 33·06 | 12·3 | 486 |
| 125 | $l$ 128·6<br>$r$ 123·3 | 125·9 | 12·9 | 361 |
| 62·5 | $l$ 523·9<br>$r$ 484·9 | 504·4 | 12·9 | 255 |

Tabelle 12.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 10.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 49·79<br>$r$ 49·27 | 49·53 | 8·18 | 324·3 |
| 250e. | $l$ 46·03<br>$r$ 46·03 | 46·03 | 8·80 | 349 |
| 125 | $l$ 165·2<br>$r$ 165·5 | 165·4 | 9·80 | 275 |
| 62·5 | $l$ 612·9<br>$r$ 565·6 | 589·2 | 11·01 | 218 |

Durch 250a und 250e sind die zu Anfang und Ende einer Versuchsreihe erhaltenen Werte unterschieden.

Bei Polarisation mit ca. 0·2 Volt ist, wie die drei letzten Tabellen zeigen, die Kapazität so gut wie konstant geworden, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Nur eine unerhebliche Abnahme der Kapazität mit zunehmender Schwingungszahl ist noch erkennbar. Auffallend

ist es zunächst nur, dass die Kapazität wenigstens bei den Elektroden mit den Durchmessern 2·5 und 3 mm hier grösser ist als bei Polarisation mit 0·1 Volt; es liegt hier offenbar eine Vergrösserung der Oberfläche aus einem der oben erwähnten Gründen vor, worauf auch der Vergleich der in den Tabellen nicht angegebenen Widerstände mit Sicherheit schliessen lässt. Eine direkte Berechnung des Verhältnisses der Oberflächen bei verschiedener Polarisation aus dem Verhältnis der Widerstände ist leider erstens nicht möglich wegen des mit der Polarisation zunehmenden $\Delta w$, dann aber, weil auch sonst die Umstände nicht die gleichen sind; denn es wurde in der Regel die Elektrode nach jeder Versuchsreihe neu gefüllt, oder wenigstens geschüttelt, um eine glatte Oberfläche wieder zu erhalten, die durch, auch dem Auge deutlich wahrnehmbare, schwammförmige Quecksilberabscheidung u. s. w., wie schon oben erwähnt, meistens mehr oder weniger stark zerstört war.

Damit dürfte das Auffallende der erwähnten Tatsache wohl erklärt sein.

Tabelle 13.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 36 Stunden kathodisch polarisiert mit 0·322 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·329 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 241·5<br>$r$ 240·5 | 240·7 | 1·69 | 66·74 |
| 250e | $l$ 349·2<br>$r$ 363·6 | 356·4 | 1·14 | 45·07 |
| 125 | $l$ 976·6<br>$r$ 948·8 | 962·7 | 1·68 | 47·19 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·83<br>$r$ 1·82 } 1·82 | 36·11 |

Tabelle 14.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 13.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 202·1<br>$r$ 202·1 | 202·1 | 2·0 | 79·5 |
| 250e | $l$ 217·5<br>$r$ 226·6 | 222·0 | 1·83 | 72·4 |
| 125 | $l$ 824·9<br>$r$ 769·5 | 797·2 | 2·03 | 56·9 |
| 62·5 | — | — | $l$ 2·21<br>$r$ 2·18 } 2·19 | 43·4 |

Tabelle 15.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 13.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 79·67<br>$r$ 79·41 | 79·54 | 5·10 | 202 |
| 250e | $l$ 74·50<br>$r$ 80·19 | 77·34 | 5·24 | 208 |
| 125 | $l$ 349·1<br>$r$ 333·7 | 341·4 | 4·75 | 133 |
| 62·5 | $l$ 1130<br>$r$ 1136 | 1133 | 5·72 | 113 |

Auch in den Tabellen 13, 14 und 15 haben wir fast völlige Konstanz der Kapazität. Die Werte für die Schwingungszahl 62·5 in den Tabellen 13 und 14 sind, wie wohl schon die Schreibweise erkennen lässt, nach der Nernst-Gordonschen Methode gemessen. Der Endwert für die Schwingungszahl 250 in Tabelle 13 scheint durch einen Versuchsfehler entstellt zu sein.

Tabelle 16.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 20 Stdn. kathodisch polarisiert mit 0·416 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·235 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 454·6<br>$r$ 425·5 | 440·0 | 0·921 | 36·5 |
| 250e | $l$ 448·7<br>$r$ 425·5 | 437·1 | 0·927 | 36·8 |
| 125 | $l$ 1499<br>$r$ 1455 | 1477 | 1·10 | 30·8 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·13<br>$r$ 1·10 } 1·12 | 22·2 |

Tabelle 17.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 16.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 448·7<br>$r$ 425·5 | 437·1 | 0·927 | 36·8 |
| 250e | $l$ 444·7<br>$r$ 419·9 | 432·3 | 0·938 | 37·2 |
| 125 | $l$ 1598<br>$r$ 1553 | 1576 | 1·03 | 28·8 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·13<br>$r$ 1·13 } 1·13 | 22·4 |

Tabelle 18.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 16.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 136·6<br>$r$ 133·0 | 134·8 | 3·01 | 119 |
| 250e | $l$ 128·1<br>$r$ 125·3 | 126·7 | 3·20 | 127 |
| 125 | $l$ 505·7<br>$r$ 495·3 | 500·5 | 3·24 | 90·8 |
| 62·5 | — | — | $l$ 3·97<br>$r$ 3·92 } 3·94 | 78·1 |

Der Wert für die Schwingungszahl 62·5 in Tabelle 18 dürfte aus den oben angegebenen Gründen zu gross sein. Im übrigen haben wir auch hier angenäherte Konstanz.

Tabelle 19.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·511 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·140 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 378·2<br>$r$ 378·2 | 378·2 | 1·07 | 42·5 |
| 250e | $l$ 274·1<br>$r$ 277·1 | 275·6 | 1·47 | 58·3 |
| 125 | $l$ 1032<br>$r$ 1018 | 1025 | 1·58 | 44·3 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·72<br>$r$ 1·65 } 1·69 | 33·4 |

Tabelle 20.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 19.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 324·1<br>$r$ 326·0 | 325·0 | 1·25 | 49·4 |
| 250e | $l$ 326·0<br>$r$ 327·9 | 326·9 | 1·24 | 49·1 |
| 125 | $l$ 1239<br>$r$ 1260 | 1250 | 1·30 | 36·3 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·44<br>$r$ 1·40 } 1·42 | 28·1 |

Tabelle 21.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 19.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 125·3<br>$r$ 125·7 | 125·5 | 3·23 | 128 |
| 250e | $l$ 137·9<br>$r$ 137·1 | 137·5 | 2·95 | 117 |
| 125 | $l$ 468·6<br>$r$ 466·6 | 467·6 | 3·47 | 97·1 |
| 62·5 | $l$ 1563<br>$r$ 1567 | 1565 | 4·14 | 82·1 |

Der Anfangswert für die Schwingungszahl 250 in Tabelle 19 erscheint als zu klein, wahrscheinlich weil die Oberfläche der Elektrode sich geändert hat. Die Werte für $N = 62·5$, besonders die mit dem Kondensator gemessenen dürften aus den erwähnten Gründen zu gross sein.

Tabelle 22.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·628 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·023 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 484·3<br>$r$ 488·2 | 486·2 | 0·834 | 33·0 |
| 250e | $l$ 488·2<br>$r$ 488·2 | 488·2 | 0·830 | 72·9 |
| 125 | — | — | $l$ 0·878<br>$r$ 0·885 } 0·882 | 24·7 |
| 62·5 | — | — | $l$ 0·925<br>$r$ 0·889 } 0·907 | 17·5 |

Tabelle 23.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 22.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 277·1<br>$r$ 278·6 | 277·8 | 1·46 | 57·8 |
| 250e | $l$ 311·3<br>$r$ 314·9 | 313·1 | 1·30 | 51·3 |
| 125 | $l$ 1112<br>$r$ 1130 | 1121 | 1·45 | 40·5 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·47<br>$r$ 1·47 } 1·47 | 29·1 |

Tabelle 24.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 22.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 187·7<br>$r$ 188·6 | 188·1 | 2·16 | 85·4 |
| 250e | $l$ 212·3<br>$r$ 212·3 | 212·3 | 1·91 | 75·7 |
| 125 | $l$ 683·5<br>$r$ 686·8 | 685·1 | 2·37 | 66·3 |
| 62·5 | — | — | $l$ 2·79<br>$r$ 2·94 } 2·86 | 56·8 |

Auch hier erscheint die Kapazität als recht angenähert konstant.

Tabelle 25.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·725 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·074 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 253·8<br>$r$ 253·8 | 253·8 | 1·60 | 63·3 |
| 250e | $l$ 253·8<br>$r$ 253·5 | 253·6 | 1·60 | 63·3 |
| 125 | $l$ 941·8<br>$r$ 969·6 | 955·7 | 1·70 | 47·5 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·91<br>$r$ 1·85 } 1·88 | 37·2 |

Das Verhalten der Elektrode erscheint hier unverändert.

Tabelle 26.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, ca. 10 Stunden kathod. polarisiert mit 0·824 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·173 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 490·1<br>$r$ 482·4 | 486·2 | 0·834 | 33·0 |
| 250e | $l$ 484·3<br>$r$ 482·4 | 483·3 | 0·839 | 33·2 |
| 125 | — | — | $l$ 0·952<br>$r$ 0·979 } 0·965 | 27·1 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·04<br>$r$ 1·06 } 1·05 | 20·8 |

Tabelle 27.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 26.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 283·1<br>$r$ 283·1 | 283·1 | 1·43 | 56·7 |
| 250e | $l$ 277·1<br>$r$ 278·6 | 277·8 | 1·46 | 57·8 |
| 125 | $l$ 1053·2<br>$r$ 1046·2 | 1050 | 1·54 | 43·1 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·83 \ 1·81<br>$r$ 1·80 / | 35·9 |

In den beiden Tabellen 26 und 27 zeigt die Kapazität allerdings eine schwache Zunahme mit der Schwingungsgdauer, der Vergleich mit dem Werte von $C$ und $C.\sqrt{m}$ zeigt indessen, dass jene der Konstanz doch weit näher liegen.

Tabelle 28.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·930 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·279 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 490·1<br>$r$ 492·7 | 491·4 | 0·825 | 32·7 |
| 250e | $l$ 484·9<br>$r$ 484·9 | 484·9 | 0·836 | 33·1 |
| 125 | $l$ 1563<br>$r$ 1681 | 1622 | 1·00 | 28·0 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·47 \ ca.<br>$r$ 1·23 / 1·35 | 26·7 |

Tabelle 29.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 28.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 431·0<br>$r$ 425·4 | 428·2 | 0·947 | 37·5 |
| 250e | $l$ 434·7<br>$r$ 429·1 | 431·9 | 0·939 | 37·2 |
| 126 | $l$ 1239<br>$r$ 1330 | 1284 | 1·26 | 35·4 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·93 \ ca.<br>$r$ 1·77 / 1·85 | 36·7 |

Tabelle 30.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 28.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 232·6<br>$r$ 235·6 | 234·0 | 1·73 | 68·6 |
| 250a | $l$ 227·6<br>$r$ 232·6 | 230·1 | 1·76 | 69·8 |
| 125 | $l$ 657·2<br>$r$ 706·5 | 681·8 | 2·38 | 66·6 |
| 62·5 | — | — | $l$ 3·85 \ ca.<br>$r$ 3·17 / 3·51 | 69·6 |

Die Tabellen 29 und 30 geben uns das überraschende und mit der Theorie im Widerspruch stehende Resultat, dass bei Polarisation mit 0·95 Volt, d. h. in der Nähe des Maximums der Oberflächenspannung, nicht $C$, sondern $C.\sqrt{m}$ recht angenähert konstant ist, während allerdings nach Tabelle 28 $C.\sqrt{m}$ weniger gut konstant ist. Allein dieser Widerspruch findet seine Lösung bei einer nähern Betrachtung. Es ist zunächst zu bemerken, dass die Messungen in diesem Gebiet nur sehr schwer zu machen waren, speziell für $N = 62·5$, da hier wegen des ausserordentlich infolge des Anwachses von $\Delta w$ erhöhten Widerstandes ca. 1000 $\Omega$ in die Brücke eingeschaltet werden mussten. Es wird das leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass durch Polarisation mit 0·9 Volt die *Hg*-Ionenkonzentration ganz ungeheuer verkleinert worden ist. Nehmen wir an, dass wir einwertige *Hg*-Ionen in Lösung hätten, was nach Ogg mit zunehmender Verdünnung einzutreten scheint, so bekommen wir als untern Grenzwert eine um etwa das $10^{20}$fache verringerte Konzentration.

Je geringer aber die Ionenkonzentration ist, um so schwächer muss die Stromstärke gewählt sein, falls die Initialkapazität gemessen werden soll. E. Neumann, die diese Frage einer besondern Prüfung unterworfen hat, sagt darüber (loc. cit.):

„Wie man sieht, ist die höchste zulässige Stromdichte, bei welcher die Initialkapazität praktisch noch nicht überschritten wird, um so geringer, je geringer die Initialkapazität selbst, je geringer also cet. par. die Konzentration des Metallsalzes ist. — Darum ist es nicht immer möglich, bei sehr geringen Konzentrationen die Initialkapazität zu erreichen, weil bei so geringen Strömen die Beobachtungen zu unsicher werden. Auch von der Schwingungszahl ist diese Stromdichte abhängig; wie es die Theorie verlangt, kann man bei hohen Schwingungszahlen

zu grösserer Stromdichte übergehen als bei tiefen, ohne über die Initialkapazität praktisch hinauszugehen."

Dies trifft für unsern Fall in vollstem Masse zu. Infolge der ausserordentlichen Kleinheit der Konzentration und der relativ geringen Grösse der Elektroden war es hier wegen der Unsicherheit der Messungen nicht mehr möglich, die Initialkapazität mit Sicherheit zu wahren, und es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass sie tatsächlich überschritten ist, in den Versuchen der Tabelle 29 und 30 stärker, in denen von 28 weniger. Ist dies aber der Fall, so ist sofort ersichtlich, warum $C.\sqrt{m}$ eine angenäherte Konstanz zeigt. Denn bei einer erheblichen Konzentrationsveränderung muss natürlich wieder die Diffusion zur Geltung kommen und daher die Kapazität mit der Schwingungsdauer zunehmen. Hierin dürfte auch der Grund zu suchen sein, warum in den meisten Fällen eine Zunahme der Kapazität mit wachsender Stromstärke beobachtet wurde. Da nämlich die meisten Beobachter nicht sogenannte „umkehrbare", sondern polarisierbare Elektroden untersuchten, d. h. solche, bei denen die Ionenkonzentration gering ist, so befanden sie sich fast stets in dem Gebiet, wo die Doppelschichtenkapazität überwiegt; da in diesem aber bei Erhöhung der Stromstärke die Diffusion ins Spiel tritt, so fanden sie eine Zunahme der Kapazität, während für das Gebiet grosser Konzentration nach E. Neumann bekanntlich eine Abnahme stattfindet. Ein näheres Eingehen hierauf würde hier zu weit abführen.

Dass die Polarisation in den obigen Versuchen tatsächlich sehr hoch war, darauf deuten die schon erwähnten sehr hohen, fast ganz durch $\Delta w$ bedingten Widerstandswerte hin. Um aber direkt zu prüfen, ob die Abweichungen von der Theorie, welche sich allerdings in noch unregelmässigerer und unsicherer Weise bei Polarisation mit 1·1 Volt an den drei Elektroden zeigten, nur scheinbare waren, galt es, die Stromdichte zu verringern, d. h. Elektroden mit grösserer Oberfläche zu wählen.

Es wurden zu diesem Zweck Messungen an einer Elektrode mit dem Durchmesser von ca. 1·15 cm gemacht, wobei natürlich auch die gegenüberliegende grosse Elektrode entsprechend vergrössert wurde.

Das Resultat enthalten die folgenden Tabellen.

In der umstehenden Tabelle 31 sind die Werte bei den betreffenden Schwingungszahlen aufgeführt, wie sie in zeitlicher Reihe folgen; die Wiederholung ist vorgenommen, um die zeitliche Konstanz der Kapazität zu prüfen. Für $N = 62{\cdot}5$ ist diese nicht besonders gut, wie die Einzelzahlen zeigen, $p$ nimmt hier mit der Zeit ab, was einer Zunahme von $C$ entspricht. Besonders bei Berücksichtigung dieses Umstandes

Tabelle 31.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 1·15 cm, ca. 4 Stunden kathod. polarisiert mit 0·949 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·298 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 40·25<br>*r* 41·95<br>*l* 40·42 | 40·87 | 9·92 | 393 |
| 125 | *l* 157·6<br>*r* 159·5<br>*l* 155·7 | 157·6 | 10·3 | 288 |
| 62·5 | *r* 636·1<br>*l* 551·3<br>*r* 574·2 | 587·2 | 11·0 | 219 |
| 250 | *l* 45·56<br>*r* 45·25<br>*l* 45·26 | 45·46 | 8·92 | 353 |
| 125 | *l* 152·9<br>*r* 151·0<br>*l* 151·0 | 151·6 | 10·7 | 300 |
| 62·5 | *l* 665·6<br>*r* 526·5<br>*l* 551·3<br>*r* 551·3<br>*l* 545·5<br>*r* 526·5 | 544·6 | 11·9 | 236 |
| 250 | *l* 42·33<br>*r* 41·95 | 42·14 | 9·62 | 381 |

muss die Konstanz von $C$ als eine recht gute bezeichnet werden; $C.\sqrt{m}$ dagegen ist dementsprechend sehr stark veränderlich mit $m$. Hier finden wir also völlige Übereinstimmung mit der Theorie.

Tabelle 32.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von ca. 1·15 cm, kathodisch polarisiert mit 1·120 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·469 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 46·19<br>*r* 45·87<br>*l* 46·42 | 46·16 | 8·78 | 348 |
| 250e | *l* 48·80<br>*r* 48·65<br>*l* 48·80 | 48·75 | 8·32 | 330 |
| 125 | *l* 179·4<br>*r* 179·4<br>*l* 180·3 | 179·7 | 9·03 | 253 |
| 62·5 | *r* 712·8<br>*l* 663·7<br>*r* 706·5 | 694·3 | 9·34 | 185 |

Auch hier sind die Abweichungen von der Konstanz nur gering. Da die Kapazität zwischen der ersten und letzten Beobachtung ($N = 250a$ und $N = 250e$) sich nicht unwesentlich geändert haben, wurde noch ein zweiter Versuch bei Polarisation mit ca. 1·1 Volt gemacht, nachdem die Elektrode noch vier Stunden länger polarisiert war.

Tabelle 33.

Alles wie in Tabelle 32.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 54·20<br>*r* 53·78<br>*l* 54·20 | 53·99 | 7·51 | 298 |
| 250e | *l* 54·20<br>*r* 53·99<br>*l* 54·20 | 54·09 | 7·49 | 297 |
| 125 | *l* 202·1<br>*r* 202·1<br>*l* 203·1 | 202·6 | 8·00 | 224 |
| 62·5 | *l* 814·6<br>*r* 760·2<br>*l* 814·6 | 787·4 | 8·23 | 163 |

Die Kapazität ist bis auf wenige Prozente konstant. Die Abweichungen liegen allerdings regelmässig nach einer Seite, was auf einen geringen Einfluss der Leitungskapazität hindeutet. Der Hauptsache nach aber haben wir hier eine konstante Doppelschichtenkapazität.

Tabelle 34.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser 1·15 cm, kathodisch polarisiert mit 1·325 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·674 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 46·42<br>*r* 46·58<br>*l* 46·81 | 46·60 | 8·70 | 345 |
| 250e | *l* 48·19<br>*r* 47.73<br>*l* 47·73 | 47·88 | 8·48 | 336 |
| 125 | *l* 177·4<br>*r* 175·5<br>*l* 177·4 | 176·8 | 9·17 | 257 |
| 62·5 | *l* 706·5<br>*r* 667·2<br>*l* 693·3 | 688·9 | 9·41 | 187 |

Auch hier zeigt die Kapazität dasselbe Verhalten, nämlich sehr angenäherte Konstanz.

Diese Versuche mit der grössern Elektrode lassen wohl keinen Zweifel mehr darüber, dass, wenn die Initialkapazität wirklich gewahrt ist, auch bei Polarisation mit 0·9 bis 1·3 Volt die Kapazität unabhängig von der Schwingungszahl ist, wie die Theorie verlangt. Die an den kleinern Elektroden gefundenen Abweichungen dürften damit auf das Nichtinnehalten der Initialkapazität mit Sicherheit zurückgeführt sein.

Ob die äusserst geringen Abweichungen von der Konstanz auf noch immerhin etwas zu starke Stromstärke, d. h. auf Diffusion, oder vielleicht darauf zurückzuführen sind, dass die langsamern Schwingungen tiefer in die mit hohem Widerstand behaftete, benetzende Grenzschicht eindringen, für sie also gleichsam die Oberfläche vergrössert ist, muss vorläufig unentschieden gelassen werden, ist aber auch für das Hauptresultat völlig belanglos.

Dieses, nämlich dass von kathodischer Polarisation mit 0·2 Volt bis zu solchen mit 1·3 die Kapazität fast völlig unabhängig von der Schwingungszahl ist, die Polarisationskapazität sich also wie eine Doppelschichtenkapazität verhält, ist als eine gute Bestätigung der entwickelten Theorie anzusehen.

Nimmt man als Mittelwert aus Tabelle 33, die die konstantesten Werte zeigt, für $C$ 7·9 M.F. und setzt die Oberfläche gleich $\frac{5}{6}\,r^2\pi$, was angenähert zutreffen wird, so ergibt sich als Kapazität pro qcm etwa 6·34 M.F. Dies Resultat ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem von Scott[1]), der etwa 7 M.F. fand. Es ist dies deshalb interessant, weil Schönherr[2]) für die Kapazität von Platin, dem intensiv die Gasbeladung entzogen war, auch etwa 7 M.F. fand. Diese Gleichheit ist, wie oben auseinandergesetzt, nach der Doppelschichtentheorie zu erwarten, während sie nach der Warburgschen als Zufall erscheinen muss.

Hingewiesen sei schliesslich noch darauf, dass dieser niedrige Wert der Kapazität von 7 M.F., dem etwa eine Doppelschichtendicke von $10^{-8}$ cm entspricht, im Widerspruch steht mit der jetzigen, unsern modernen Anschauungen widersprechenden Form der Lippmann-Helmholtzschen Theorie der Elektrokapillarität, da sich nach Bouty[3]) aus der Elektrokapillarkurve eine Kapazität von etwa 28 M.F. berechnet, also ein etwa viermal so grosser Wert.

Da bei den Versuchen der Tabelle 33 sowohl Kapazität wie Wider-

[1]) Loc. cit.
[2]) Drudes Ann. **6**, 116 (1901).
[3]) Journ. Phys. **3**, 498 (1894). — Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 145 (1894).

stand zeitlich ganz gut konstant waren, so liess sich für diesen Fall auch die Berechnung der Widerstandsvermehrung $\Delta w$ mit einiger Sicherheit ausführen, allerdings nur unter der Hypothese, dass auch in diesem Gebiet, ähnlich wie nach M. Wien beim Platin, die Phasenanschiebung $\vartheta$ konstant sei.

Die Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab folgendes Resultat.

Tabelle 35.

| $N$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ | $\Delta_w$ in $\Omega$ | $\Delta_w . m\,10-2$ | tg $\vartheta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 250a | 13·55<br>13·43<br>13·75 | 13·62 | 10·71 | 168·2 | 0·1263 |
| 250e | 14·33<br>13·75<br>14·18 | 14·00 | 11·09 | 174·1 | 0·1305 |
| 125 | 24·33<br>23·60<br>24·33 | 23·96 | 21·05 | 165·3 | 0·1322 |
| 62·5 | 41·4<br>45·6<br>39·4 | 43·0 | 40·09 | 157·4 | 0·1296 |

Der Mittelwert von tg $\vartheta = m.C.\Delta w$ ist 0·1300 und entspricht einer Phasenanschiebung $\vartheta$ von etwa 7° 24′, also einem ziemlich kleinen Winkel, was zu erwarten war.

Eine Widerstandsberechnung nach der Tabelle 34 gibt dasselbe Resultat; ihre ausführliche Wiedergabe mag jedoch hier unterbleiben, da die Annahme tg $\vartheta$ = konst. hier immerhin rein hypothetisch ist.

### b. Lösung: Norm. KCNS + $^1/_{100}$-norm. HgCNS.

Bekanntlich finden sich die grössten Widersprüche zwischen der osmotischen Theorie der Stromerzeugung und der der Elektrokapillarität in den Lösungen der komplexen Salze des Quecksilbers, wie besonders Rothmund gezeigt hat[1]). Es war daher einmal aus diesem Grunde interessant, die Polarisationskapazität auch in diesen Lösungen direkt zu messen, um zu sehen, ob etwa in Bezug auf die Grundanschauung der Theorie der Elektrokapillarität, dass an der Grenzfläche Metall und Elektrolyt eine Doppelschicht von endlicher Dicke vorhanden ist, sich Widersprüche ergeben würden, oder wenigstens andere Verhältnisse als

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 1 (1894).

in den $H_2SO_4$-Lösungen, in denen die genannten Widersprüche sich nicht zeigen. Anderseits liess sich besonders bei diesen Lösungen das Gebiet jenseits des Maximums der Oberflächenspannung untersuchen, da sie schon in unpolarisiertem Zustande diesem näher liegen und somit die G. Meyersche Amalgambildungstheorie prüfen. Zu diesem Behufe wurden ebenso wie in den obigen Versuchen über die Kapazität in Lösungen von norm. $H_2SO_4$, gesättigt mit $Hg_2SO_4$, die Initialkapazität von $Hg$-Elektroden in mehrern Komplexsalzlösungen gemessen. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene, auch alles übrige den vorigen Versuchen entsprechend.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben:

Tabelle 36.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, unpolarisiert, Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·149 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | *l* 0·203<br>*r* 0·119 | 0·161 | 629·2 | 35260 | *l* 25·99<br>*r* 25·66 | 25·82 |
| 250 | *l* 0·276<br>*r* 0·185 | 0·230 | 1762 | 69840 | *l* 26·10<br>*r* 25·88 | 25·99 |
| 125 | *l* 0·501<br>*r* 0·452 | 0·476 | 3406 | 95430 | *l* 26·10<br>*r* 25·99 | 26·04 |
| 62·5 | *l* 1·331<br>*r* 1·185 | 1·258 | 5153 | 102100 | *l* 26·09<br>*r* 25·99 | 26·04 |
| 250 | *l* 0·256<br>*r* 0·185 | 0·220 | 1843 | 73020 | *l* 25·99<br>*r* 25·99 | 25·99 |

Tabelle 37.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 36.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | *l* 0·256<br>*r* 0·119 | 0·187 | 541·8 | 30360 | *l* 26·66<br>*r* 25·99 | 26·32 |
| 250 | *l* 0·485<br>*r* 0·328 | 0·406 | 998·4 | 39570 | *l* 26·66<br>*r* 26·32 | 26·49 |
| 125 | *l* 0·985<br>*r* 0·918 | 0·951 | 1704 | 47760 | *l* 26·80<br>*r* 26·80 | 26·80 |
| 62·5 | *l* 2·770<br>*r* 2·622 | 2·696 | 2404 | 47640 | *l* 26·79<br>*r* 26·67 | 26·73 |
| 250 | *l* 0·395<br>*r* 0·276 | 0·325 | 1210 | 47950 | *l* 26·55<br>*r* 26·55 | 26·55 |

Tabelle 38.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 37.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | *l* 0·395<br>*r* 0·256 | 0·325 | 311·7 | 17470 | *l* 47·66<br>*r* 46·72 | 47·19 |
| 250a | *l* 0·536<br>*r* 0·485 | 0·510 | 794·7 | 31490 | *l* 46·96<br>*r* 47·19 | 47·07 |
| 125 | *l* 1·425<br>*r* 1·362 | 1·393 | 1163 | 32600 | *l* 47·94<br>*r* 47·94 | 47·94 |
| 62·5 | *l* 4·000<br>*r* 3·842 | 3·921 | 1654 | 32760 | *l* 47·85<br>*r* 48·09 | 47·97 |
| 250e | *l* 0·501<br>*r* 0·395 | 0·448 | 904·6 | 35850 | *l* 47·66<br>*r* 47·19 | 47·42 |

Die Bedeutung der Bezeichnungen in den Tabellen ist dieselbe wie oben. Die drei Tabellen geben übereinstimmend das Resultat, dass die Kapazität einer unpolarisierten *Hg*-Elektrode in einer *KCNS*-Lösung, versetzt mit *HgCNS*, ganz ausserordentlich gross ist. Die Polarisation ist so gering, dass auch ohne Einschaltung einer Selbstinduktionsrolle oder einer Kondensatorkapazität ein deutliches Minimum in der Brücke erkennbar ist.

Da bekanntlich in den Lösungen der komplexen Salze des Quecksilbers die Konzentration der *Hg*-Ionen ausserordentlich gering ist, so könnte es auf den ersten Blick scheinen, als ob dies Ergebnis im Widerspruch mit der oben entwickelten Theorie wäre, wonach bei geringer Ionenkonzentration nur die Doppelschichtenkapazität zur Geltung kommen sollte, die aber relativ klein und ausserdem konstant ist. Wenn dies beides also nicht der Fall ist, so kann dies nicht auf gewöhnliche Diffusion zurückgeführt werden, deren Einfluss nicht sehr gross sein könnte. Der Grund für die abnorme Grösse der Kapazität ergibt sich aus dem bekannten Verhalten der Komplexsalze. In diesen ist zwar die *Hg*-Ionenkonzentration gering, da aber der undissociierte Bestandteil in Menge vorhanden ist, und die Dissociation äusserst schnell erfolgt, so findet die Nachlieferung herauselektrolysierter Ionen mit einer so grossen Geschwindigkeit statt, dass die tatsächlich resultierende Änderung der Ionenkonzentration oder, was dasselbe ist, die Polarisation nur äusserst gering ist. Aus demselben Grunde sind auch die Restströme hier bedeutend grösser als in der $H_2SO_4$-Lösung. Auf eine rechnerische Verfolgung dieser Verhältnisse soll später eingegangen werden.

Den hier gefundenen Werten selbst ist indes keine grosse Bedeutung beizulegen, weil die Versuchsanordnung für die Bestimmung

dieser Kapazität in unpolarisiertem Zustande, deren genauere Bestimmung ich nicht beabsichtigt hatte, insofern ungünstig war, als der Widerstand viel zu gross im Verhältnis zur Kapazität sein musste, so dass die Polarisation nur sehr schwer messbar war. Infolgedessen ist das Gesetz der Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl aus diesen Versuchen nicht mit Sicherheit zu entnehmen; besonders auffallend erscheinen die Werte für $N = 500$. Nur das lässt sich wohl mit einiger Sicherheit sagen, dass die Kapazität sich stärker ändert, d. h. mit einer höhern Potenz, als umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl, wie es nach der Warburgschen Theorie sein sollte, falls der Einfluss der Diffusion im Vordergrunde stände. Anderseits erkennt man, dass der Widerstand fast konstant ist, dass nur eine geringe Vermehrung desselben mit Zunehmen der Schwingungsdauer eintritt, d. h. $\Delta w$ sehr klein ist. Dies letztere indirekt zu berechnen unter der Annahme, deren Berechtigung hier auch durch nichts erbracht ist, dass die Phasenverschiebung eine konstante Grösse ist, erscheint daher als unzweckmässig und soll deshalb unterbleiben.

Tabelle 39.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·099 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·050 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 7·943<br>*r* 8·663 | 8·30 | 48·8 | 1934 | *l* 28·87<br>*r* 29·82 | 29·34 |
| 125 | *l* 26·16<br>*r* 28·02 | 27·1 | 59·8 | 1677 | *l* 33·29<br>*r* 32·95 | 33·12 |

Tabelle 40.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 39.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 13·61<br>*r* 14·81 | 14·21 | 28·52 | 1131 | *l* 29·42<br>*r* 30·44 | 29·93 |
| 125 | *l* 48·65<br>*r* 51·46 | 50·05 | 32·39 | 907·6 | *l* 36·58<br>*r* 35·48 | 36·03 |

Tabelle 41.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 39.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 30·37<br>*r* 35·05 | 32·7 | 12·4 | 491 | *l* 63·90<br>*r* 65·31 | 64·60 |
| 125 | *l* 109·5<br>*r* 118·4 | 113·9 | 14·2 | 399 | *l* 80·04<br>*r* 80·58 | 80·31 |

Tabelle 42.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 20 Stunden kathod. polarisiert mit 0·097 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: — 0·052 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 7·58<br>$r$ 7·70 | 7·64 | 53·1 | 2104 | $l$ 28·60<br>$r$ 29·00 | 28·80 |
| 62·5 | $l$ 76·3<br>$r$ 81·2 | 78·7 | 82·3 | 1631 | $l$ 41·03<br>$r$ 39·94 | 40·48 |

Tabelle 43.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 42.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 13·4<br>$r$ 13·5 | 13·5 | 30·0 | 1191 | $l$ 28·85<br>$r$ 29·27 | 29·06 |
| 62·5 | $l$ 140<br>$r$ 150 | 145 | 44·8 | 887·2 | $l$ 47·87<br>$r$ 44·04 | 45·95 |

Tabelle 44.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 42.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 32·6<br>$r$ 33·0 | 32·8 | 12·4 | 489 | $l$ 63·55<br>$r$ 63·55 | 63·55 |
| 62·5 | $l$ 285<br>$r$ 398 | 341 | 19·0 | 377 | $l$ 115·2<br>$r$ 115·2 | 115·2 |

Die Versuche ergeben, dass bereits durch eine kathodische Polarisation von ca. 0·1 Volt die Kapazität um etwa das 40fache verkleinert wird; gleichzeitig scheint die Doppelschichtenkapazität gegenüber dem Einfluss der Dissociation schon stark ins Gewicht zu fallen, denn $C$ ändert sich jetzt weniger als umgekehrt proportional $\sqrt{m}$; die Abweichungen der Konstanz von $C.\sqrt{m}$ sind ungefähr gleich denen von $C$. Es ist dies natürlich so zu deuten, dass durch die Polarisation die Konzentration der komplexen Anionen verringert ist, so dass die Nachlieferung der Ionen durch Dissociation stark verringert sein muss. Der Widerstand erscheint jetzt als stark abhängig von der Schwingungszahl, $\Delta w$ also als beträchtlich.

In den nächsten Versuchen sind die Widerstandswerte fortgelassen, da sie lediglich die starke Veränderung mit der Schwingungszahl zeigen, näheres über $\Delta w$ ihnen aber nicht zu entnehmen ist.

Tabelle 45.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·202 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·053 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 19·9<br>$r$ 19·5 | 19·7 | 20·6 | 816 |
| 250e. | $l$ 17·5<br>$r$ 17·6 | 17·6 | 23·0 | 913 |
| 125 | $l$ 63·5<br>$r$ 63·6 | 63·5 | 25·5 | 715 |
| 62·5 | $l$ 214<br>$r$ 215 | 215 | 30·2 | 598 |

Tabelle 46.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 45.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 34·3<br>$r$ 34·0 | 34·2 | 11·9 | 470 |
| 250e. | $l$ 28·0<br>$r$ 28·0 | 28·0 | 14·5 | 573 |
| 125 | $l$ 110<br>$r$ 111 | 111 | 14·6 | 411 |
| 62·5 | $l$ 455<br>$r$ 445 | 450 | 14·4 | 286 |

Tabelle 47.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 45.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 39·7<br>$r$ 40·7 | 40·2 | 10·1 | 400 |
| 250e. | $l$ 40·3<br>$r$ 40·4 | 40·3 | 10·1 | 398 |
| 125 | $l$ 140<br>$r$ 142 | 141 | 11·5 | 321 |
| 62·5 | $l$ 566<br>$r$ 545 | 556 | 11·7 | 231 |

Bei einer kathodischen Polarisation mit ca. 0·2 Volt ist hiernach $C$ schon fast konstant geworden, nur eine geringe Zunahme der Kapazität mit wachsender Schwingungsdauer ist noch erkennbar. Die Doppelschichtenkapazität überwiegt hier bei weitem.

Tabelle 48.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 36 Stunden kathod. polarisiert mit 0·322 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·173 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 24·5<br>$r$ 24·9 | 25·7 | 15·8 | 625 |
| 250e. | $l$ 21·9<br>$r$ 24·2 | 23·1 | 17·6 | 697 |
| 125 | $l$ 83·2<br>$r$ 81·0 | 82·1 | 19·7 | 554 |
| 62·5 | $l$ 306<br>$r$ 302 | 304 | 21·3 | 422 |

Tabelle 49.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 48.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 46·9<br>$r$ 46·4 | 46·7 | 8·69 | 344 |
| 250e. | $l$ 46·0<br>$r$ 46·4 | 46·2 | 8·77 | 348 |
| 125 | $l$ 179<br>$r$ 174 | 177 | 9·18 | 257 |
| 62·5 | $l$ 613<br>$r$ 608 | 611 | 10·6 | 2·10 |

Tabelle 50.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 48.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 74·3<br>$r$ 75·5 | 74·9 | 5·41 | 214 |
| 250e. | $l$ 76·3<br>$r$ 78·9 | 77·6 | 5·23 | 207 |
| 125 | $l$ 594<br>$r$ 557 | [576]? | [2·82]? | [78·9]? |
| 62·5 | $l$ 1046<br>$r$ 1046 | 1046 | 6·19 | 123 |

Es ist zu den letzten drei Tabellen nur zu bemerken, dass, wie schon bei Polarisation mit 0·2 Volt, $C$ der Hauptsache nach die Doppelschichtenkapazität darstellen dürfte, die geringen Abweichungen von der Konstanz sind vielleicht auf einen geringen Einfluss der Dissociation oder Diffusion zu schieben, wahrscheinlicher aber auf ein nicht völliges Wahren der Initialkapazität.

Bei dem Versuch mit $N = 125$ in Tabelle 50 ist offenbar eine Verwechslung oder falsche Eintragung vorgekommen, die nachträglich nicht mehr zu eruieren war.

Tabelle 51.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·418 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·269 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a. | *l* 49·8<br>*r* 49·4 | 49·6 | 8·17 | 389 | *l* 64·47<br>*r* 66·42 | 65·44 |
| 250e. | *l* 42·3<br>*r* 42·9 | 42·6 | 9·51 | 377 | *l* 61·02<br>*r* 59·85 | 60·43 |
| 125 | *l* 151<br>*r* 149 | 150 | 10·8 | 303 | *l* 84·8<br>*r* 87·1 | 85·9 |
| 62·5 | *l* 474<br>*r* 481 | 477 | 13·6 | 269 | *l* 140·1<br>*r* 142·5 | 141·3 |

Tabelle 52.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 51.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a. | *l* 54·6<br>*r* 54·4 | 54·5 | 7·44 | 295 | *l* 61·03<br>*r* 61·95 | 61·49 |
| 250e. | *l* 50·8<br>*r* 52·9 | 51·9 | 7·81 | 310 | *l* 63·82<br>*r* 61·95 | 62·88 |
| 125 | *l* 189<br>*r* 187 | 188 | 8·64 | 242 | *l* 76·2<br>*r* 78·3 | 77·2 |
| 62·5 | *l* 606<br>*r* 618 | 612 | 10·6 | 210 | *l* 119·6<br>*r* 113·1 | 116·3 |

Tabelle 53.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 51.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 83·2<br>*r* 88·3 | 86·7 | 4·73 | 187 | *l* 76·20<br>*r* 87·26 | 81·73 |
| 250e | *l* 83·6<br>*r* 88·3 | 85·9 | 4·71 | 187 | *l* 81·96<br>*r* 81·55 | 81·75 |
| 125 | *l* 320<br>*r* 311 | 316 | 5·14 | 144 | *l* 109·1<br>*r* 111·1 | 110·1 |
| 62·5 | *l* 1161<br>*r* 1161 | 1161 | 5·58 | 111 | *l* 189·7<br>*r* 189·7 | 189·7 |

Hier sind die Widerstandswerte hinzugefügt, um zu zeigen, dass dieselben in diesem Gebiete ebenfalls, wie schon vorher, sehr stark mit der Schwingungszahl sich ändern, zugleich aber auch, dass ihre Grösse ganz beträchtlich gewachsen ist. Im übrigen gilt dasselbe wie oben.

Tabelle 54.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·512 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·363 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 72·6<br>*r* 70·8 | 71·7 | 5·66 | 224 |
| 250e | *l* 75·0<br>*r* 77·1 | 76·0 | 5·33 | 211 |
| 125 | *l* 251<br>*r* 254 | 252 | 6·42 | 180 |
| 62·5 | *l* 904<br>*r* 927 | 916 | 7·08 | 140 |

Tabelle 55.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 54.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 87·3<br>*r* 85·2 | 86·2 | 4·70 | 186 |
| 250e | *l* 88·3<br>*r* 89·9 | 89·1 | 4·55 | 180 |
| 125 | *l* 324<br>*r* 330 | 327 | 4·96 | 139 |
| 62·5 | *l* 1246<br>*r* 1218 | 1232 | 5·26 | 104 |

Tabelle 56.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 54.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 135<br>*r* 135 | 135 | 3·01 | 119 |
| 250e | *l* 148<br>*r* 150 | 149 | 2·72 | 108 |
| 125 | *l* 499<br>*r* 506 | 502 | 3·23 | 90·5 |
| 62·5 | — | — | *l* 3·12<br>*r* 3·14 } 3·13 | 62 |

Die Kapazität bei der Schwingungszahl 62·5 in Tabelle 56 ist mit dem Kondensator gemessen.

Tabelle 57.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·627 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·478 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 52·9<br>$r$ 52·9 | 52·9 | 7·66 | 304 |
| 250e | $l$ 55·0<br>$r$ 54·4 | 54·7 | 7·41 | 294 |
| 125 | $l$ 193<br>$r$ 193 | 193 | 8·39 | 235 |
| 62·5 | $l$ 738<br>$r$ 722 | 730 | 8·88 | 176 |

Tabelle 58.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 57.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 74·6<br>$r$ 74·3 | 74·4 | 5·44 | 216 |
| 250e | $l$ 75·8<br>$r$ 75·0 | 75·4 | 5·38 | 213 |
| 125 | $l$ 294<br>$r$ 294 | 294 | 5·52 | 155 |
| 62·5 | $l$ 1081<br>$r$ 1053 | 1067 | 6·07 | 120 |

Tabelle 59.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 57.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 158<br>$r$ 156 | 157 | 2·59 | 103 |
| 250e | $l$ 148<br>$r$ 151 | 150 | 2·71 | 107 |
| 125 | $l$ 514<br>$r$ 514 | 514 | 3·16 | 88·5 |
| 62·5 | — | — | $l$ 3·04<br>$r$ 3·21 } 3·13 | 61 9 |

Tabelle 60.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 10 Stunden kathod. polarisiert mit 0·822 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·673 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 226<br>*r* 228 | 227 | 1·79 | 70·9 | *l* 185·8<br>*r* 207·3 | 196·5 |
| 250e | *l* 247<br>*r* 236 | 241 | 1·68 | 66·6 | *l* 188·3<br>*r* 190·7 | 189·5 |
| 125 | *l* 719<br>*r* 738 | 729 | 2·22 | 62·4 | *l* 393·0<br>*r* 421·5 | 407·2 |
| 62·5 | — | — | *l* 3·09<br>*r* 3·64 } 3·36 | 66·6 | — | — |

In der Tabelle 60, also bei einer Potentialdifferenz der polarisierten Elektrode gegen die $H_2$-Elektrode von ca. 0·7 Volt ist angenähert $C.\sqrt{m}$ und nicht, wie es nach der Theorie sein sollte, $C$ konstant. Es unterliegt nach dem oben Gesagten wohl keinem Zweifel, dass dies auf ein Überschreiten der Initialkapazität zu schieben ist, worauf vor allem die hohen, fast ganz durch $\Delta w$ bedingten Widerstandswerte schliessen lassen. Da wir bei dieser Polarisation schon um ca. 0·4 Volt jenseits des Maximums der Oberflächenspannung uns befinden, so ist hier die Ionenkonzentration noch bedeutend geringer als dort, wo wir die Anomalien in der $H_2SO_4$-Lösung fanden; dass wir hier erst bei geringerer Konzentration die Grenze der Initialkapazität überschreiten, erklärt sich aus der grössern Oberfläche der Elektroden, auf welche die grössern Werte der Kapazität schliessen lassen.

Dass tatsächlich die Oberfläche vergrössert war, lehrte der blosse Augenschein, da in dieser Lösung infolge des weit stärkern Reststroms eine starke Abscheidung des Quecksilbers in kleinen Tröpfchen, wie oben erwähnt, erfolgte, die natürlich die Oberfläche vergrössern mussten. Die Bestimmung der Kapazität pro Flächeneinheit ist hier also gänzlich ausgeschlossen.

Mit Sicherheit können wir also bis zu der Polarisation mit 0·6 Volt die Doppelschichtentheorie in Bezug auf die Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl als bestätigt, und die Amalgambildungstheorie als widerlegt ansehen, was hier, wo wir ein Kaliumsalz in Lösung haben, besonders bemerkenswert ist.

### c. Lösung: norm. KJ + $^1/_{100}$-norm. $HgJ_2$.

Das bei der Auflösung von $HgJ_2$ in norm. *KJ*-Lösung entstehende komplexe Salz ist zwar primär stark dissociiert in *K*-Ionen und die entsprechenden Anionen, die sekundäre Dissociation dieser Anionen in *Hg*-Ionen und *J*-Ionen aber ist ausserordentlich gering, so dass die Lösung noch weit weniger *Hg*-Ionen enthält als die *KCNS* + *HgCNS*-Lösung. Da aber die Anzahl der Anionen, welche in *Hg*-Ionen und *J*-Ionen zerfallen können, recht beträchtlich ist, so haben wir ebenso wie in der *KCNS*-Lösung bei unpolarisiertem Zustande der Elektrode eine sehr grosse Kapazität zu erwarten. Dies wird denn auch von den Versuchen bestätigt.

Tabelle 61.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 5 mm, unpolarisiert. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·083 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | *l* 0·256<br>*r* 0·119 | 0·187 | 542 | 30 360 | *l* 17·54<br>*r* 17·17 | 17·35 |
| 250 | *l* 0·256<br>*r* 0·119 | 0·220 | 1843 | 73 010 | *l* 17·39<br>*r* 17·47 | 17·43 |
| 125 | *l* 0·485<br>*r* 0·452 | 0·468 | 3464 | 97 070 | *l* 17·54<br>*r* 17·47 | 17·50 |
| 62·5 | *l* 1·185<br>*r* 1·130 | 1·157 | 5604 | 111 000 | *l* 17·70<br>*r* 17·55 | 17·62 |
| 250 | *l* 0·203<br>*r* 0·119 | 0·161 | 2518 | 99 770 | *l* 17·32<br>*r* 17·32 | 17·32 |

Tabelle 62.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 61.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | *l* 0·256<br>*r* 0·167 | 0·211 | 480 | 26 900 | *l* 26·32<br>*r* 25·88 | 26·10 |
| 250 | *l* 0·295<br>*r* 0·256 | 0·275 | 1474 | 58 410 | *l* 26·10<br>*r* 26·21 | 26·15 |
| 125 | *l* 0·712<br>*r* 0·694 | 0·703 | 2305 | 64 620 | *l* 26·56<br>*r* 26·45 | 26·50 |
| 62·5 | *l* 1·52<br>*r* 1·30 | 1·41 | 4609 | 91 330 | *l* 26·45<br>*r* 26·33 | 26·39 |
| 250 | *l* 0·276<br>*r* 0·222 | 0·249 | 1628 | 64 510 | *l* 26·32<br>*r* 26·10 | 26·21 |

Tabelle 63.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·6 mm, alles übrige wie in Tabelle 61.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 0·311<br>$r$ 0·256 | 0·283 | 358 | 20 050 | $l$ 35·43<br>$r$ 34·65 | 35·04 |
| 250 | $l$ 0·518<br>$r$ 0·352 | 0·435 | 932 | 36 930 | $l$ 35·27<br>$r$ 35·43 | 35·35 |
| 125 | $l$ 1·13<br>$r$ 1·02 | 1·07 | 1512 | 42 370 | $l$ 36·16<br>$r$ 35·98 | 36·07 |
| 62·5 | $l$ 2·30<br>$r$ 1·60 | 1·95 | 3320 | 65 790 | $l$ 36·26<br>$r$ 35·65 | 35·95 |
| 250 | $l$ 0·501<br>$r$ 0·276 | 0·389 | 1042 | 41 300 | $l$ 35·74<br>$r$ 35·43 | 35·58 |

Die Kapazität ist in der Tat ausserordentlich gross, etwa von derselben Grössenordnung wie in der *KCNS*-Lösung. Auch hier war die Polarisation so schwach, dass auch ohne eingeschaltete Selbstinduktionsrolle ein Minimum erkennbar war; ebenso waren die Einstellungen nur sehr schwer und wenig genau zu machen, da der Widerstand verhältnismässig zu gross war. Besonders gilt dies wieder für die Schwingungszahl 500. Aus den Messungen ist wenigstens das zu ersehen, dass die Kapazität sich stärker ändert als umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl, $C.m$ ist ungefähr ebenso angenähert konstant als $C.\sqrt{m}$. Es ist indessen zu bedenken, dass, wie schon oben erwähnt, $C$ nur die „scheinbare" Kapazität ist, die „wahre" dagegen:

$$\mathfrak{C} = C\cos\vartheta,$$

wo $\vartheta$ die Phasenverschiebung bedeutet; $\vartheta$ hier als konstant zu betrachten, scheint kaum als zulässig, da die Dissociation neben der Diffusion deutlich zur Geltung kommt. Der Widerstand ist fast konstant und scheint nur wenig mit der Schwingungsdauer zuzunehmen, $\Delta w$ ist daher recht klein.

Auf die theoretische Seite dieses Falles soll später eingegangen werden.

Hier sollte vor allem der Einfluss der Gleichstrompolarisation untersucht und festgestellt werden, ob mit zunehmender kathodischer Polarisation die Kapazität unabhängig von der Schwingungszahl wird, ob also die Doppelschichtenkapazität schliesslich überwiegt. Da die Ionenkonzentration schon an der unpolarisierten Elektrode äusserst gering ist, müsste dies schon hier der Fall sein, wenn nicht ebenso, wie in der *KCNS*-Lösung, die Dissociation eine störende Rolle spielte.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen bei kathodischer Polarisation.

Tabelle 64.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·099 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·182 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 17·9<br>*r* 19·7 | 18·8 | 21·6 | 854 | *l* 20·38<br>*r* 22·59 | 21·48 |
| 125 | *l* 66·3<br>*r* 69·5 | 67·9 | 23·9 | 669 | *l* 30·91<br>*r* 29·85 | 30·38 |

Tabelle 65.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 64.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 29·6<br>*r* 31·1 | 30·4 | 13·4 | 529 |
| 125 | *l* 92·5<br>*r* 98·5 | 95·5 | 16·6 | 466 |

Tabelle 66.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·6 mm, alles übrige wie in Tabelle 64.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 30·0<br>*r* 31·1 | 30·6 | 13·3 | 526 |
| 125 | *l* 74·3<br>*r* 76·3 | 75·3 | 21·5 | 603 |

Tabelle 67.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 5 mm, ca. 18 Stunden kathod. polarisiert mit 0·097 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·180 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 18·8<br>*r* 19·2 | 19·0 | 21·3 | 846 | *l* 22·13<br>*r* 22·48 | 22·30 |
| 62·5 | *l* 218<br>*r* 251 | 234 | 27·7 | 548 | *l* 57·7<br>*r* 55·0 | 56·3 |

Tabelle 68.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 67.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | *l* 30·5<br>*r* 30·7 | 30·6 | 13·2 | 524 |
| 62·5 | *l* 253<br>*r* 285 | 269 | 24·1 | 478 |

Tabelle 69.

*Hg*-Elektrode mit dem Durchmesser von 2·6 mm, alles übrige wie in Tabelle 67.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 39·2<br>$r$ 38·7 | 39·0 | 10·4 | 412 |
| 62·5 | $l$ 262<br>$r$ 262 | 262 | 24·7 | 490 |

Schon bei dieser schwachen Polarisation ist die Kapazität etwa auf den hundertsten Teil von der im unpolarisierten Zustande gesunken und hat sich deutlich der Konstanz genähert, während umgekehrt der Widerstand jetzt eine starke Abhängigkeit von der Schwingungszahl erkennen lässt. Die Konzentration der komplexen Anionen ist hier also schon so gering, dass für die Kapazität auch schon die Doppelschichtenbildung merklich zur Wirkung kommt. In der letzten und vorletzten Tabelle dürften die Werte für $N = 62$ zu gross sein.

Tabelle 70.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·203 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·291 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 31·5<br>$r$ 30·9 | 31·2 | 13·0 | 515 |
| 250e | $l$ 29·2<br>$r$ 29·1 | 29·2 | 13·9 | 551 |
| 125 | $l$ 102<br>$r$ 103 | 102 | 15·8 | 444 |
| 62·5 | $l$ 330<br>$r$ 326 | 328 | 19·8 | 393 |

Tabelle 71.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 70.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 40·7<br>$r$ 41·1 | 40·9 | 9·91 | 393 |
| 250e | $l$ 46·0<br>$r$ 47·3 | 46·7 | 8·69 | 344 |
| 125 | $l$ 145<br>$r$ 146 | 146 | 11·1 | 312 |
| 62·5 | $l$ 574<br>$r$ 566 | 570 | 11·4 | 225 |

Tabelle 72.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·6 mm, alles übrige wie in Tabelle 70.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 60·0<br>$r$ 60·7 | 60·3 | 6·72 | 266 |
| 250e | $l$ 60·0<br>$r$ 60·7 | 60·3 | 6·72 | 266 |
| 125 | $l$ 233<br>$r$ 231 | 232 | 7·00 | 196 |
| 62·5 | $l$ 754<br>$r$ 732 | 743 | 8·73 | 173 |

Tabelle 73.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·329 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·412 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 37·9<br>$r$ 38·1 | 38·0 | 10·7 | 423 |
| 250e | $l$ 36·1<br>$r$ 37·5 | 36·8 | 11·0 | 437 |
| 125 | $l$ 126<br>$r$ 130 | 128 | 12·7 | 355 |
| 62·5 | $l$ 431<br>$r$ 461 | 446 | 14·5 | 288 |

Tabelle 74.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 73.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 24·8<br>$r$ 24·9 | 24·8 | 16·3 | 647 |
| 250e | $l$ 24·5<br>$r$ 25·3 | 24·9 | 16·3 | 645 |
| 125 | $l$ 83·2<br>$r$ 89·1 | 86·2 | 18·8 | 527 |
| 62·5 | $l$ 294<br>$r$ 302 | 298 | 21·8 | 431 |

Tabelle 75.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·6 mm, alles übrige wie in Tabelle 73.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 165<br>$r$ 173 | 169 | 2·40 | 95·0 |
| 250e | $l$ 168<br>$r$ 184 | 176 | 2·30 | 91·3 |
| 125 | $l$ 577<br>$r$ 606 | 592 | 2·74 | 76·8 |
| 62·5 | $l$ 1554<br>$r$ 1581 | [1567]? | [4·14]? | [82·0]? |

Bei der Bestimmung mit $N = 62{\cdot}5$ dürfte die Initialkapazität überschritten sein.

Tabelle 76.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm, ca. 24 Stunden kathod. polarisiert mit 0·413 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·496 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 41·8<br>$r$ 41·3 | 41·5 | 9·76 | 387 |
| 250e | $l$ 42·1<br>$r$ 41·5 | 41·8 | 9·69 | 384 |
| 125 | $l$ 155<br>$r$ 154 | 154 | 10·5 | 294 |
| 62·5 | $l$ 566<br>$r$ 524 | 545 | 11·9 | 236 |

Tabelle 77.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 76.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 145<br>$r$ 145 | 145 | 2·79 | 111 |
| 250e | $l$ 142<br>$r$ 142 | 142 | 2·85 | 113 |
| 125 | $l$ 510<br>$r$ 504 | 507 | 3·20 | 89·6 |
| 62·5 | $l$ 1663<br>$r$ 1544 | 1603 | 4·04 | 80·2 |

Tabelle 78.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·511 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·596 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 59·8<br>$r$ 58·2 | 59·0 | 6·87 | 272 | $l$ 64·47<br>$r$ 63·82 | 64·15 |
| 250e | $l$ 60·0<br>$r$ 59·4 | 59·7 | 6·79 | 261 | $l$ 55·77<br>$r$ 55·77 | 55·77 |
| 125 | $l$ 214<br>$r$ 214 | 214 | 7·56 | 212 | $l$ 75·2<br>$r$ 76·2 | 57·7 |
| 62·5 | $l$ 776<br>$r$ 776 | 776 | 8·35 | 166 | $l$ 113·1<br>$r$ 133·1 | 123·1 |

Tabelle 79.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 78.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a. | $l$ 264<br>$r$ 265 | 264 | 1·53 | 60·8 |
| 250e. | $l$ 255<br>$r$ 258 | 256 | 1·58 | 62·7 |
| 125 | $l$ 942<br>$r$ 942 | 942 | 1·72 | 48·2 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·99<br>$r$ 1·96 } 1·97 | 39·1 |

Tabelle 80.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·625 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·708 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 74·3<br>$r$ 73·9 | 73·7 | 5·50 | 218 |
| 125 | $l$ 244<br>$r$ 247 | 246 | 6·60 | 185 |
| 62·5 | $l$ 818<br>$r$ 835 | 827 | 7·84 | 155 |

Tabelle 81.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 80.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C \cdot \sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 330<br>$r$ 336 | 333 | 1·22 | 48·3 |
| 125 | $l$ 1155<br>$r$ 1173 | 1164 | 1·39 | 39·0 |

Die Versuche zeigen, dass im wesentlichen die Kapazität schon bei schwacher kathodischer Polarisation unabhängig von der Schwingungszahl wird, sich also auch hier als Doppelschichtenkapazität auffassen lässt. Ob die zu etwa 10—20% vorhandene Änderung mit der Schwingungsdauer eine Folge von Diffusion oder wohl eher Dissociation ist, oder vielleicht auch dadurch mit bedingt ist, dass, wie schon oben erwähnt, die wirksame Oberfläche für verschiedene Schwingungsdauer eine verschiedene ist, muss dahingestellt bleiben. Ebenso wie in der *KCNS*-Lösung war hier ein starker Reststrom und infolgedessen *Hg*-Abscheidung vorhanden, die die glatte Oberfläche entstellte. Ein Schluss auf $C_{\text{pro qcm}}$ ist also auch hier ausgeschlossen.

**d. Lösung: norm. $K_2S$ + $^1/_{100}$-norm. HgS.**

Die norm. $K_2S$-Lösung wurde hergestellt durch Vermischen gleicher Volume norm. *KOH*- und *KHS*-Lösung, von denen die letztere durch

Sättigen von norm. $KOH$-Lösung mit $H_2S$ gewonnen war. In der norm. $K_2S$-Lösung wurde dann so viel $HgS$ gelöst, dass die Lösung in Bezug darauf etwa $^1/_{100}$-norm. war.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle 82.

$Hg$-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, unpolarisiert, Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·690 Volt.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 47·7<br>$r$ 44·8 | 46·3 | 2·19 | 123 | $l$ 59·29<br>$r$ 48·93 | 54·11 |
| 250 | $l$ 173<br>$r$ 159 | 166 | 2·45 | 96·9 | $l$ 87·1<br>$r$ 83·3 | 85·2 |
| 125 | $l$ 594<br>$r$ 580 | 587 | 2·76 | 77·4 | $l$ 179·5<br>$r$ 176·5 | 178·0 |
| 62·5 | $l$ 1587<br>$r$ 1562 | [1574]? | [4·12]? | [81·6]? | $l$ 390·2<br>$r$ 434·1 | 412·1 |
| 250 | $l$ 173<br>$r$ 162 | 177 | 2·42 | 95·8 | $l$ 87·9<br>$r$ 86·3 | 87·1 |

Tabelle 83.

$Hg$-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 82.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 63·8<br>$r$ 59·6 | 61·7 | 1·64 | 92·0 |
| 250 | $l$ 238<br>$r$ 231 | 234 | 1·73 | 68·6 |
| 125 | $l$ 822<br>$r$ 796 | 809 | 2·00 | 56·2 |
| 62·5 | — | — | [ca. 6·16 ?] | [122·0] |
| 250 | $l$ 233<br>$r$ 221 | 227 | 1·79 | 70·9 |

Tabelle 84.

$Hg$-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 82.

| $N$ | $p \cdot 10^{-6}$ | $p_m \cdot 10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 500 | $l$ 84·2<br>$r$ 82·2 | 83·2 | 1·22 | 68·3 |
| 250 | $l$ 340<br>$r$ 326 | 333 | 1·22 | 48·3 |
| 125 | $l$ 1225<br>$r$ 1142 | 1184 | 1·37 | 38·4 |
| 62·5 | — | — | [ca. 5·70 ?] | [113 ?] |
| 250 | $l$ 340<br>$r$ 313 | 326 | 1·24 | 49·2 |

Die Kapazität ist sehr klein und schon im unpolarisierten Zustand der Elektrode fast unabhängig von der Schwingungszahl (die Werte für die Schwingungszahl 62·5, besonders die mit dem Kondensator gemessenen, welche nur ungefähr und schwer zu bestimmen waren, sind zweifellos zu gross). Hier haben wir also lediglich die Doppelschichtenkapazität vor uns, Diffusion und Dissociation spielen keine Rolle. Dass die Diffusion nicht im Spiele ist, erklärt sich ebenso wie in den vorigen Fällen daraus, dass die *Hg*-Ionenkonzentration gering ist. Der Einfluss der Dissociation aber kann deshalb hier neben der Doppelschichtenbildung nur wenig zur Geltung kommen, da das in Lösung vorhandene Salz noch weit komplexer ist als die vorigen, die *Hg*-Ionenkonzentration also weit geringer als dort. Die Resultate sind daher mit den oben entwickelten Anschauungen vollkommen in Übereinstimmung. Die hier und auch in einzelnen der folgenden Tabellen angegebenen Widerstandswerte sind nur angenähert genau und sollen nur die ungefähre Grösse und die Abhängigkeit von der Schwingungszahl veranschaulichen.

Eine angenäherte Berechnung der Kapazität pro qcm gibt hier etwa 10 M. F., also wenigstens angenähert einen gleichen Wert, wie der in $H_2SO_4$-Lösung (ca. 7 M. F.).

Den Einfluss der Polarisation zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 85.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·099 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·789 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 168<br>$r$ 179 | 174 | 2·33 | 92·5 | ca. $\begin{cases} l & 76·5 \\ r & 97·6 \end{cases}$ | ca. 84·0 |
| 125 | $l$ 586<br>$r$ 641 | 613 | 2·64 | 74·1 | ca. $\begin{cases} l & 135·9 \\ r & 143·5 \end{cases}$ | ca. 139·7 |

Tabelle 86.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 85.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 253<br>$r$ 270 | 261 | 1·55 | 61·5 |
| 125 | $l$ 977<br>$r$ 1060 | 1018 | 1·59 | 44·6 |

Tabelle 87.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 85.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 294<br>$r$ 340 | 317 | 1·28 | 50·8 |
| 125 | $l$ 1260<br>$r$ 1344 | 1302 | 1·25 | 34·9 |

Tabelle 88.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 24 Stunden kathod. polarisiert mit 0·097 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: + 0·787 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 179<br>$r$ 177 | 178 | 2·28 | 90·3 |
| 62·5 | — | — | $l$ 2·94<br>$r$ 3·09 } 3·01 | 59·7 |

Tabelle 89.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 88.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 270<br>$r$ 267 | 268 | 1·51 | 59·9 |
| 62·5 | — | — | $l$<br>$r$ } 1·66 | 33·0 |

Tabelle 90.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 88.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250 | $l$ 340<br>$r$ 331 | 335 | 1·21 | 47·9 |
| 62·5 | — | — | $l$<br>$r$ } 1·28 | 25·3 |

Tabelle 91.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·203 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: 0·893 Volt.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 146<br>$r$ 142 | 144 | 2·81 | 111 | $l$ 79·7<br>$r$ 72·8 | 76·2 |
| 250e | $l$ 142<br>$r$ 144 | 143 | 2·83 | 112 | $l$ 81·2<br>$r$ 74·9 | 78·0 |
| 125 | $l$ 527<br>$r$ 503 | 515 | 3·15 | 88·2 | $l$ 128·4<br>$r$ 128·4 | 128·4 |
| 62·5 | $l$ 1534<br>$r$ 1534 | 1534 | 4·23 | 83·8 | $l$ 257·6<br>$r$ 257·6 | 257·6 |

Tabelle 92.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 91.

| $N$ | $p.10-6$ | $p_m.10-6$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 216<br>$r$ 212 | 214 | 1·90 | 75·1 |
| 250e | $l$ 198<br>$r$ 198 | 198 | 2·05 | 81·3 |
| 125 | $l$ 835<br>$r$ 815 | 825 | 1·96 | 55·1 |
| 62·5 | — | — | $l$<br>$r$ } 2·60 | 51·4 |

Tabelle 93.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 91.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 343<br>$r$ 330 | 337 | 1·20 | 47·7 |
| 250e | $l$ 349<br>$r$ 330 | 340 | 1·19 | 47·3 |
| 125 | $l$ 1288<br>$r$ 1274 | 1281 | 1·27 | 35·5 |
| 62·5 | — | — | $l$ 1·40<br>$r$ 1·41 } 1·40 | 27·8 |

Tabelle 94.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 36 Stunden kathod. polarisiert mit 0·317 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: 1·007 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 73·5<br>$r$ 73·3 | 73·4 | 5·52 | 219 | $l$ 34·48<br>$r$ 34·48 | 34·48 |
| 250e | $l$ 73·9<br>$r$ 73·9 | 73·9 | 5·49 | 217 | $l$ 34·88<br>$r$ 34·88 | 34·88 |
| 125 | $l$ 262<br>$r$ 277 | 270 | 6·01 | 169 | $l$ 43·3<br>$r$ 48·8 | 46·0 |
| 62·5 | $l$ 1046<br>$r$ 1060 | 1053 | 6·16 | 122 | $l$ 78·8<br>$r$ 83·6 | 81·2 |

Tabelle 95.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 94.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 76·0<br>$r$ 77·6 | 76·8 | 5·28 | 209 |
| 250e | $l$ 80·2<br>$r$ 81·0 | 80·6 | 5·03 | 199 |
| 125 | $l$ 299<br>$r$ 310 | 304 | 5·33 | 149 |
| 62·5 | $l$ 1211<br>$r$ 1225 | 1218 | 5·32 | 105 |

Tabelle 96.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 2·5 mm, alles übrige wie in Tabelle 94.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | $l$ 145<br>$r$ 147 | 146 | 2·78 | 110 |
| 250e | $l$ 145<br>$r$ 146 | 146 | 2·78 | 110 |
| 125 | $l$ 546<br>$r$ 551 | 548 | 2·96 | 82·8 |
| 62·5 | — | — | ca. { 2·02<br>2·53 } 2·28 | 45·1 |

Tabelle 97.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 30 Stunden kathod. polarisiert mit 0·413 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: 1·103 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 27·6<br>*r* 27·6 | 27·6 | 14·7 | 582 | *l* 25·89<br>*r* 26·31 | 26·10 |
| 250e | *l* 25·4<br>*r* 25·1 | 25·2 | 16·1 | 636 | *l* 25·47<br>*r* 25·20 | 25·33 |
| 125 | *l* 108<br>*r* 107 | 108 | 15·0 | 421 | *l* 31·54<br>*r* 31·35 | 31·44 |
| 62·5 | *l* 378<br>*r* 374 | 376 | 17·2 | 341 | *l* 37·7<br>*r* 51·6 | 44·6 |

Tabelle 98.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 97.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 24·4<br>*r* 24·2 | 24·3 | 16·7 | 662 |
| 250e. | *l* 24·0<br>*r* 23·4 | 23·7 | 17·1 | 678 |
| 125 | *l* 80·4<br>*r* 80·6 | 80·5 | 20·1 | 564 |
| 62·5 | *l* 290<br>*r* 288 | 289 | 22·4 | 445 |

Tabelle 99.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 4·5 mm, ca. 12 Stunden kathod. polarisiert mit 0·511 Volt. Potentialdifferenz gegen die $H_2$-Elektrode: 1·201 Volt.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ | $W$ in $\Omega$ | $W_m$ in $\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 33·0<br>*r* 32·5 | 32·7 | 12·4 | 491 | *l* 41·86<br>*r* 42·27 | 42·06 |
| 250e | *l* 33·0<br>*r* 32·4 | 32·7 | 12·4 | 491 | *l* 40·87<br>*r* 41·27 | 41·07 |
| 125 | *l* 109<br>*r* 109 | 109 | 14·9 | 418 | *l* 63·75<br>*r* 65·07 | 64·41 |
| 62·5 | *l* 324<br>*r* 316 | 315 | 20·6 | 408 | *l* 119·9<br>*r* 128·7 | 124·3 |

Tabelle 100.

*Hg*-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm, alles übrige wie in Tabelle 99.

| $N$ | $p.10^{-6}$ | $p_m.10^{-6}$ | $C$ in M. F. | $C.\sqrt{m}$ |
|---|---|---|---|---|
| 250a | *l* 62·8<br>*r* 61·0 | 61·9 | 6·55 | 260 |
| 250e | *l* 59·6<br>*r* 54·4 | 59·5 | 6·81 | 270 |
| 125 | *l* 217<br>*r* 214 | 215 | 7·53 | 211 |
| 62·5 | *l* 629<br>*r* 618 | 623 | 10·4 | 206 |

Die Kapazität bleibt also auch bei Gleichstrompolarisation recht angenähert konstant, besonders bis zu kathodischer Polarisation von ca. 0·3 Volt, bei stärkerer Polarisation zeigt sich eine geringe Zunahme der Kapazität mit der Schwingungsdauer, die indessen offenbar sekundärer Natur ist. Der Hauptsache nach ist also auch in dieser Lösung die Kapazität durch die Doppelschicht bedingt, auch schon im unpolarisierten Zustande der Elektrode, in voller Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie.

Der Widerstand, dessen hier gegebenen Werte der Natur der Sache nach natürlich nur sehr rohe sind, erweist sich als stark abhängig von der Schwingungsdauer, also $\Delta w$ als sehr gross. Für:

$$\Delta w = \frac{k}{m}$$

würde $\operatorname{tg} \vartheta$ konstant sein, da ja:

$$\operatorname{tg} \vartheta = m \mathfrak{C} \Delta w$$

und $\mathfrak{C}$ konstant ist.

Wie die obigen Tabellen zeigen, bleibt die absolute Grösse der Kapazität bei derselben Elektrode bis zu einer Polarisation mit 0·2 Volt ungefähr ungeändert, springt dann aber mit Erhöhung der Polarisation auf 0·3 Volt, bei der Elektrode mit dem Durchmesser von 4·5 mm von 2·8 auf 5·3 M. F., bei der Elektrode mit dem Durchmesser von 3 mm von 1·9 auf 5·3 M. F.; gleichzeitig ist der Widerstand trotz der erhöhten Polarisation ganz erheblich gesunken. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Oberfläche hier aus den öfter erwähnten Gründen vergrössert ist.

Die Messungen der Polarisationskapazität von $Hg$-Elektroden in den Lösungen komplexer Quecksilbersalze haben also das Resultat ergeben, dass ebenso wie in der Lösung von norm. $H_2SO_4$ gesättigt mit $Hg_2SO_4$ bei geringer $Hg$-Ionenkonzentration die Kapazität wenigstens zum weitaus grössten Teile eine Doppelschichtenkapazität ist, auch jenseits des Maximums der Oberflächenspannung des $Hg$, womit gleichzeitig die Amalgambildungstheorie widerlegt ist. Wenn daher in den Lösungen dieser komplexen $Hg$-Salze sich Differenzen zwischen der Theorie der Elektrokapillarität und der Tropfelektroden einerseits und der Theorie der Lösungstension anderseits zeigen, so können dieselben nicht begründet sein in der auch der Nernstschen Theorie der Lösungstension zu Grunde liegenden Helmholtzschen Theorie der elektrischen Doppelschichten; diese dürften vielmehr durch die obigen Messungen der Polarisationskapazität in weitem Masse bestätigt sein.

## IV. Erweiterung der Theorie unter Berücksichtigung der Dissociation.

Die Versuche über Polarisationskapazität in der norm. $KCNS$ + $^1/_{100}$-norm. $HgCNS$ und der norm. $KJ$ + $^1/_{100}$-norm. $HgJ_2$ zeigten, dass ausser Diffusion und Doppelschichtenbildung auch noch die Dissociation des gelösten Metallsalzes von erheblichem Einfluss auf die Kapazität sein kann. Bei allen bisherigen Betrachtungen war nun stillschweigend vollkommene Dissociation des gelösten Bestandteils in seine Ionen angenommen, da diese jedoch keineswegs immer vorhanden ist, haben wir noch zu untersuchen, welche Verhältnisse wir in Bezug auf die Polarisationskapazität zu erwarten haben, wenn der betreffende Elektrolyt nicht völlig oder gar nur wenig dissociiert ist.

Wir betrachten zu diesem Zweck ein Salz, z. B. $HgA$, wo $A$ ein beliebiges Anion bedeuten soll; es sei nach der Gleichung:

$$Hg' + A' = HgA$$

nur relativ wenig dissociiert, das neutrale Salz $HgA$ möge ferner eine beliebig hohe Löslichkeit besitzen.

Wäre die Geschwindigkeit der Dissociation unendlich gross, würde also ein grosser Teil der herauselektrolysierten Ionen durch momentanen Zerfall des vorhandenen Salzes nachgeliefert, so würde die Wirkung der Dissociation lediglich in einer Vergrösserung der Kapazität und in der Änderung der Abhängigkeit derselben von der Konzentration bestehen, wie eine leichte Überlegung zeigt.

Über Ionenreaktionen weiss man nun aber nur, dass sie sehr schnell gegenüber den gewöhnlichen Reaktionen verlaufen, d. h. in Bruchteilen einer Sekunde. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit aber auch als gross gegenüber Wechselstromschwingungen von 100—1000 pro Sekunde anzunehmen, dürfte jedoch kaum zulässig sein, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sie von kleinerer oder höchstens gleicher Grössenordnung ist, so dass ihr Einfluss bei diesen Schwingungen in Erscheinung treten wird.

Dass die Annahme einer endlichen Geschwindigkeit von Ionenreaktionen keineswegs eine ad hoc gemachte Hypothese ist, geht auch daraus hervor, dass sie implicite schon enthalten ist in der von Nernst[1]) gegebenen Deutung des anodischen Zersetzungspunktes bei 1·08 Volt aus der Dissociation:

$$OH' = O'' + H'.$$

Sie ist ferner, wenn auch ebenfalls nur qualitativ, von Caspari[2]) be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1553 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **30**. 89 (1899).

nutzt zur Erklärung seiner Versuche über die elektrolytische Abscheidung von Silberionen; erfolgte nämlich die Nachbildung der $Ag$-Ionen aus $Ag(CN)_2$ mit unendlich grosser Geschwindigkeit, so müssten die Kurven für die $Ag$-Abscheidung aus $AgNO_3$- und $KAg(CN)_2$-Lösungen entsprechender Konzentration in dem Gebiet, wo noch keine sekundäre $Ag$-Abscheidung stattfindet, zusammenfallen. Die grosse Abweichung zwischen den entsprechenden Kurven spricht auf das entschiedenste für eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit.

Ist die Konzentration des Salzes sehr gering, so wird ein Einfluss der Dissociation auf die Polarisationskapazität, ganz abgesehen von der Geschwindigkeit, nicht merkbar sein, da dann die durch Dissociation nachgelieferte Ionenmenge gegenüber der zur Doppelschichtenbildung erforderlichen gering ist. Die Kapazität wird hier also unverändert, d. h. unabhängig von der Schwingungszahl sein, diesen Fall haben wir in der norm. $K_2S + {}^1/_{100}$-norm. $HgS$-Lösung.

Haben wir weiter eine Lösung mittlerer Konzentration, so wird nunmehr sowohl die Diffusion wie die Dissociation zur Geltung kommen. Nun ist der Einfluss der letztern offenbar folgender. Da die erwähnte Reaktion mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, so wird die in jedem Moment vorhandene $Hg$-Ionenmenge nicht die dem Gleichgewicht mit dem neutralen Bestandteil entsprechende sein, sondern je nach der Stromrichtung eine grössere oder kleinere. Die Polarisation hängt nun aber nach der Nernstschen Formel lediglich von der Ionenkonzentration ab; diese, also auch die Polarisation, ist nun aber eine andere, als sie bei unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeit sein würde, und zwar, wie leicht einzusehen, stets eine grössere, die Kapazität daher kleiner als ohne diesen Einfluss. Es ist jedoch zu bedenken, dass diese Differenz zwischen der dem Reaktionsgleichgewicht entsprechenden Polarisation und der tatsächlich vorhandenen, da ja die Reaktionsgeschwindigkeit relativ gross ist, klein sein wird im Vergleich zu der Gesamtpolarisation, solange diese, wie es bei mittelstarker Konzentration der Fall ist, selbst relativ gross ist. In diesem Gebiete wird daher der Einfluss der Dissociationsgeschwindigkeit gegenüber dem der Diffusion (vor allem des undissociierten Bestandteils) zu vernachlässigen sein, d. h. hier gelten die Gesetze $C = \frac{k}{\sqrt{m}}$ und $\vartheta = 45^0$. Mit zunehmender Konzentration des Salzes würde die Elektrode bei unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeit immer mehr und schliesslich so gut wie ganz unpolarisierbar werden, es würden nämlich die vom Strom an die Elektroden herangeführten $Hg$-Ionen zwar an und für sich die $Hg$-

Ionenkonzentration, die ja wegen der schwachen Dissociation ziemlich gering ist, nicht unerheblich ändern; da sie sich aber sofort mit dem neutralen $HgA$ ins Gleichgewicht setzen würden, deren Konzentration sehr gross und infolgedessen gegenüber solch geringen Mengenänderungen konstant ist, bliebe auch die $Hg$-Ionenkonzentration ungeändert, d. h. die Elektrode würde unpolarisierbar sein. Da die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch nicht unendlich gross ist im Vergleich zu der Schwingungsdauer des Wechselstroms, so ist die Elektrode auch in diesem Grenzfall noch polarisierbar, und zwar hier lediglich infolge der endlichen Dissociationsgeschwindigkeit; in dem Zwischengebiet zwischen diesem Zustande stärkster und dem mittelstarker Konzentration herrscht sowohl der Einfluss der Diffusion wie der der Dissociation.

Betrachten wir zunächst den Grenzfalll, der durch den Zustand stärkster Konzentration des Salzes definiert ist. Da die Diffusion hier keine Rolle mehr spielt, muss im stationären Zustande in dem an der Grenzfläche gelegenen Volumen der Lösung von der äusserst geringen Dicke $\delta x$, in dem die Polarisationserscheinungen sich abspielen, die in jedem Moment durch den Strom hinzugeführte $Hg$-Ionenmenge gleich der infolge der Reaktion $Hg^{\cdot} + A' = HgA$ verschwindenden sein. Bezeichnet nun $c$ die Konzentration der $Hg$-Ionen und $c'$ die des undissociierten Bestandteils, so ist bekanntlich:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1.c^2 - k_2.c', \tag{14}$$

wo $k_1$ und $k_2$ die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Es sei ferner $r$ die in g-Äquivalenten ausgedrückte, in dem Volumen von der Grundfläche $q$ und der Dicke $\delta x$ enthaltene Menge von $Hg$-Ionen, so ist:

$$r = \delta x.q.c,$$

also:
$$-\frac{dr}{dt} = k_1.\delta x.q.c^2 - k_2.\delta x.q.c',$$

die in der Zeiteinheit infolge obiger Reaktion verschwindende Menge von $Hg$-Ionen; $c'$ ist hier natürlich nach dem Obigen als konstant zu betrachten, so dass wir auch schreiben können:

$$-\frac{dr}{dt} = k_1'.c^2 - k_2', \tag{15}$$

wo:
$$k_1' = k_1.\delta x.q \quad \text{und} \quad k_2' = k_2\delta x.c'.q.$$

Die in der Zeiteinheit demselben Volumen durch den Strom $i = a \sin mt$ zugeführte Menge ist:

$$\frac{a}{\varepsilon}\sin mt = g\sin mt,$$

wo $\varepsilon$ die an ein g-Ion gebundene Elektrizitätsmenge bedeutet, und:

$$g = \frac{a}{\varepsilon}$$

gesetzt ist. Also erhalten wir:

$$k_1'.c^2 - k_2' = g\sin mt \tag{16}$$

oder:
$$c = \sqrt{\frac{k_2'}{k_1'} + \frac{g}{k_1'}\sin mt}, \tag{17}$$
$$= \sqrt{k_1'' + k_2''\sin mt},$$

wo: $k_1'' = \frac{k_2'}{k_1'}$ und $k_2'' = \frac{g}{k_1'}$.

Nun ist bekanntlich die Polarisation oder die Potentialdifferenz unserer polarisierten Elektrode gegen eine andere, ihr gegenüberstehende und im Vergleich mit ihr unendlich grosse, so dass infolge der geringen Stromdichte an dieser keine Polarisation auftritt, sondern die ursprüngliche Konzentration $c_0$ erhalten bleibt:

$$E = \frac{RT}{n}\log\frac{c}{c_0}.$$

Setzen wir für $c$ unsern obigen Wert ein, so ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{n}\log\frac{\sqrt{k_1'' + k_2''\sin mt}}{c_0}, \tag{18}$$

oder:
$$= \frac{RT}{2n}\log\left(\frac{k_1''}{c_0^2} + \frac{k_2''}{c_0^2}\sin mt\right).$$

Führen wir für $k_1''$ und $k_2''$ die ursprünglichen Werte wieder ein, so erhalten wir:

$$E = \frac{RT}{2n}\log\left(\frac{c'}{c_0^2}\cdot\frac{k_2}{k_1} + \frac{g}{q\,.\,\delta x\,.\,k_1\,.\,c_0^2}\sin mt\right).$$

Nun ist:
$$\frac{c'}{c_0^2} = k,$$

wo $k$ die Dissoziationskonstante bedeutet. Anderseits ist bekanntlich[1]):

$$k = \frac{k_1}{k_2},$$

also ergibt sich:

$$E = \frac{RT}{2n}\log\left(1 + \frac{a}{\varepsilon\,.\,q\,.\,\delta x\,.\,k_1\,.\,c_0^2}\sin mt\right), \tag{19}$$

wenn wir ausserdem noch wieder für $g$ setzen $\frac{a}{\varepsilon}$.

[1]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.), S. 404.

Der Ausdruck $\frac{a}{\varepsilon . q . \delta x . k_1 . c_0^2} \cdot \sin mt$ ist aber klein gegen 1, da in seinem Zähler die Stromamplitude $a$, welche wir ja von vornherein (Initialkapazität) sehr klein gewählt haben, steht; entwickeln wir daher den log in eine Reihe, so können wir uns auf das erste Glied beschränken und erhalten:

$$E = \frac{RT}{2n} \cdot \frac{a}{\varepsilon . q . \delta x . k_1 . c_0^2} \cdot \sin mt. \tag{20}$$

Der allgemeine Ansatz für die Polarisation bei sinusförmigem Wechselstrom ist bekanntlich:

$$E = \frac{a}{\mathfrak{C} . m} \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right];$$

der Vergleich beider Formeln ergibt für die Kapazität:

$$\mathfrak{C} = \frac{2n . \varepsilon . q . \delta x . k_1 . c_0^2}{RT . m} = \frac{k'}{m}\ ^1), \tag{21}$$

wenn wir setzen: $k' = \frac{2n . \varepsilon . q . \delta x . k_1 . c_0^2}{RT}$,

und für die Phasenverschiebung:

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} = 90^0. \tag{22}$$

Es ist die Kapazität in diesem Falle ferner, wie obige Formel zeigt, proportional dem Quadrat der $Hg$-Ionenkonzentration oder der ersten Potenz der Konzentration des undissociierten Salzes.

Nun ist aber zu bedenken, dass der Einfluss der momentan sich bildenden Doppelschicht die Erscheinungen, wenn auch nicht erheblich, so doch merkbar modifizieren könnte, er soll daher im folgenden noch in Rücksicht gezogen werden.

Da die infolge der Doppelschichtenbildung in jedem Moment fortgenommene $H$-Ionenmenge gleich $q \cdot \frac{C'}{\varepsilon} \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{dc}{dt}$ ist, wie oben auseinandergesetzt, so bekommen wir hier, wenn wir wieder beachten, dass die in jedem Moment zu der Elektrode hingeführte Menge im stationären Zustande gleich der fortgeführten sein muss, die Gleichung:

$$q . k_1 . \delta x . c^2 - q . k_2 . \delta x . c' + q \cdot \frac{C'}{\varepsilon} \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{dc}{dt} = g \sin mt, \tag{23}$$

wo die Bedeutung der Buchstaben dieselbe ist wie oben.

[1]) In dem Auszug in den Göttinger Nachrichten fehlt in den Formeln 19, 20 und 21 versehentlich die Konstante $k_1$.

Es ist dies eine Ricatische Differentialgleichung mit einem transscendenten Koeffizienten, ihre Integration durch Quadratur ist daher ausgeschlossen, sondern nur mittels Reihen möglich. Da hierdurch die Behandlung der Frage erheblich komplizierter werden würde, wollen wir hier den Fall betrachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der zweiten, sondern der ersten Potenz der betreffenden Ionenkonzentration proportional ist. Der Charakter der Erscheinung kann dadurch nicht wesentlich geändert werden. Wir würden diesen Fall bekommen, wenn wir unserer Lösung, ebenfalls in hoher Konzentration, ein zweites stark dissociiertes Salz mit dem gleichen Anion zusetzen. Dann würde, da ja die Anionenkonzentration konstant ist, die Abnahmegeschwindigkeit der betreffenden Metallionen allein proportional ihrer eigenen Konzentration sein. Unsere Gleichung lautet dann also:

$$q \,.\, k_1 \,.\, \delta x \,.\, \eta \,.\, c - q \,.\, k_2 \,.\, \delta x \,.\, c' + q \frac{C'}{\varepsilon} \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{dc}{dt} = \frac{a}{\varepsilon} \cdot \sin mt, \quad (24)$$

wo $\eta$ der konstanten Konzentration der Anionen entsprechen würde.

Wir schreiben die Gleichung in der Form:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= -\frac{\varepsilon \,.\, k_1 \,.\, \delta x \,.\, \eta \,.\, c}{C' \,.\, \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}} + \frac{\varepsilon \,.\, k_2 \,.\, \delta x \,.\, c'}{C' \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}} + \frac{a}{q \,.\, C' \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}} \quad (25) \\ &= -k_1' \,.\, c + k_2' + k_3' \,.\, \sin mt, \end{aligned}$$

wo:

$$k_1' = \frac{\varepsilon \,.\, k_1 \,.\, \delta x \,.\, \eta}{C' \,.\, \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}}, \quad k_2' = \frac{\varepsilon \,.\, k_2 \,.\, \delta x \,.\, c'}{C' \,.\, \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}}, \quad k_3' = \frac{a}{q \,.\, C' \,.\, \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}} \cdot$$

Die Integration der Gleichung ergibt:

$$c = \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{k_3'}{k_1'^2 + m^2} \cdot (k_1' \sin mt - m \cos mt) + K \,.\, e^{-k_1' t},$$

worin $K$ eine Integrationskonstante bedeutet; das mit ihr multiplizierte Glied wird für $t = \infty$ gleich Null, praktisch dagegen ist es schon nach einiger Zeit zu vernachlässigen. Durch Umformung ergibt sich:

$$c = \frac{k_2'}{k_1'} + \frac{k_3'}{\sqrt{k_1'^2 + m^2}} \sin (mt - \psi), \quad (26)$$

wo:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{m}{k_1'} \cdot$$

Auf demselben Wege wie oben finden wir hier für die Polarisation:

$$E = \frac{RT}{n} \cdot \frac{k_3'}{c_0 \sqrt{k_1'^2 + m^2}} \sin (mt - \psi). \quad (27)$$

Durch Vergleichung mit der allgemeinen Formel für die Polarisation:

$$E = \frac{a}{\mathfrak{C} \cdot m} \cdot \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right]$$

ergibt sich:

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \vartheta = \operatorname{arc\,tg} \frac{m}{k_1'}, \tag{28}$$

und:

$$\mathfrak{C} = \frac{a \cdot n \cdot c_0 \cdot \sqrt{k_1'^2 + m^2}}{k_3' \cdot RT \cdot m}. \tag{29}$$

Durch Einsetzen der ursprünglichen Konstanten wird:

$$\operatorname{tg} \psi = \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right) = \frac{m \cdot C' \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}}{\varepsilon \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot \eta}$$

oder da:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0} = \frac{RT}{n c_0} \text{ ist,}$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{m \cdot C' \cdot RT}{\varepsilon \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot n \cdot \eta \cdot c_0}. \tag{30}$$

Die Tangente dieses Winkels $\psi$, der die Abweichung der Phasenverschiebung von 90° darstellt, ist also direkt proportional $m$ und umgekehrt proportional $c_0$. Falls $c_0$ nicht ganz ausserordentlich klein wird, ist der Ausdruck für $\operatorname{tg} \psi$ eine kleine Grösse, wie eine nähere Rechnung zeigt. In diesem Falle können wir schreiben:

$$\operatorname{tg} \psi = \sin \psi = \psi = \alpha \cdot m,$$

wo $\alpha$ eine Konstante bedeutet.

Für die Polarisationskapazität finden wir:

$$\mathfrak{C} = \frac{n \cdot q \cdot c_0 \cdot C'}{m \cdot RT} \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0} \cdot \sqrt{\left(\frac{\varepsilon \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot \eta}{C' \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}}\right)^2 + m^2}. \tag{31}$$

Falls also $m^2$ klein wird gegen:

$$\left(\frac{\varepsilon \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot \eta}{C' \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta c}\right)_{c=c_0}}\right)^2,$$

d. h. besonders für kleine Schwingungszahlen, ist:

$$\mathfrak{C} = \frac{q \cdot \varepsilon \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot n \cdot \eta \cdot c_0}{mRT} = \frac{k'}{m}, \tag{32}$$

wo $k'$ eine Konstante bezeichnet.

Für tiefere Schwingungszahlen muss also auch hier die Kapazität umgekehrt proportional der Schwingungszahl sein.

Für grosses $m$, d. h. für sehr schnelle Wechselstromschwingungen dagegen wird:

$$\mathfrak{C} = q \cdot C',$$

oder die Kapazität pro Flächeneinheit:

$$\mathfrak{C}_1 = C', \tag{33}$$

also gleich der Doppelschichtenkapazität. Der Fall $\mathfrak{C} = \frac{k}{\sqrt{m}}$ kann sich hiernach, ausser aus der Diffusion auch aus dem gemeinsamen Einfluss von Dissociation und Doppelschichtenbildung ergeben.

Aus dem Vergleich der Formeln für $\operatorname{tg}\psi$ und $\mathfrak{C}$, resp. $\mathfrak{C}_1$ folgt schliesslich noch für kleine Schwingungszahlen:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{C'}{\mathfrak{C}_1};$$

$\psi$ ist dann also jedenfalls sehr klein.

### 1. Anwendung auf Quecksilberelektroden.

Wir haben also diese Gesetzmässigkeiten bei wenig dissociierten Quecksilbersalzen, vor allem bei den komplexen Salzen zu erwarten. Die obigen Versuche an unpolarisierten *Hg*-Elektroden in diesen Lösungen zeigen in der Tat eine viel stärkere Veränderung der Kapazität mit der Schwingungszahl als umgekehrt proportional $\sqrt{m}$.

Dass hier jedoch noch nicht exakt $C = \frac{k'}{m}$ ist, dürfte nicht verwunderlich erscheinen, da ja die *Hg*-Salzkonzentration viel zu gering ist, um als konstant betrachtet werden zu können; hier spielt also auch die Diffusion noch eine wesentliche Rolle. Die wenigen obigen, zunächst nicht unter diesem Gesichtspunkte unternommenen Messungen sind übrigens aus den oben angeführten Gründen wenig genau. Um den Grenzfall wirklich zu erreichen, wird man zu weit höhern *Hg*-Salzkonzentrationen gehen müssen. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass diesbezügliche Messungen wenigstens angenäherte Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten von Ionenreaktionen, die sich bisher gänzlich der Messbarkeit entzogen, ermöglichen würden.

### 2. Anwendung auf Palladium- und Platinelektroden.

Die oben theoretisch erhaltenen Gesetzmässigkeiten, $C = \frac{k'}{m}$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, fand M. Wien[1]) an Palladiumelektroden, die mit Palladiumschwarz überzogen und vor dem Versuch elektrolytisch stark mit Wasserstoff beladen waren. Da die Beladung jedoch schnell sank, so nähern sich nur die unmittelbar nach dem Ansetzen vorgenommenen Messungen dem oben charakterisierten Grenzfall, und auch diese erreichen ihn nicht

[1]) Drudes Ann. 8, 372 (1902).

völlig, vielmehr scheint auch bei ihnen noch ein gewisser Einfluss der Diffusion vorhanden zu sein.

Es fragt sich, um welche Reaktion es sich im vorliegenden Falle handelt. Nun verhält sich nach Hoitsema[1]) der im Palladium gelöste Wasserstoff bei mässiger Konzentration, als ob er einatomig wäre, bei stärkerer Konzentration und zwar bei gewöhnlicher Temperatur schon weit unter Atmosphärendruck, als wenn er zweiatomig, also als $H_2$ gelöst wäre. Bei dem von M. Wien stark beladenen Palladium ist dies also in erhöhtem Masse der Fall. Wir dürfen für diesen Fall daher die Reaktionsgleichung

$$2H = H_2$$

annehmen; dann ist aber nach dem eben Gesagten das Verhalten des Palladiums völlig erklärt. Die Annahme einer Palladium-Wasserstofflegierung würde natürlich zu demselben Resultat führen.

Das Palladium ist deshalb interessant, weil wir an ihm alle drei Grenzfälle beobachten können: bei schwacher Beladung $C =$ konst. und $\vartheta$ klein, bei mässiger $C = \sqrt{\frac{k}{m}}$ und $\vartheta = \frac{\pi}{4}$, bei starker $C = \frac{k'}{m}$ und $\vartheta = \frac{\pi}{2}$.

Dass platiniertes und vor Anstellung der Versuche mit Wasserstoff beladenes Platin sich anders verhält, nämlich näher dem Zustande ist, wo $C = \sqrt{\frac{k}{m}}$ und $\vartheta = \frac{\pi}{4}$, oder wo die Diffusion die Hauptrolle spielt, dürfte daran liegen, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs im Platin weit geringer als die im Palladium ist, so dass die Konzentration des undissociierten Wasserstoffs sehr gering sein dürfte, jedenfalls nicht als konstant betrachtet werden kann. Da die Beladung, wie M. Wiens Versuche zeigen, gerade beim Platin sehr schnell wegdiffundiert, so ist es nicht ausgeschlossen, dass man durch Beladung mittels angelegter Spannung, die das Fortgenommene stets wieder ersetzt, auch in das Bereich der hier Behandelten und für Palladium von Wien gefundenen Gesetzmässigkeiten kommt.

Blankes und auch durch Glühen in der Flamme porös gewordenes Palladium zeigt nach M. Wien, wenn es vorher mit Wasserstoff gesättigt war, eine zwar dem unbeladenen gegenüber vergrösserte, aber von der Schwingungszahl nicht stark abhängige Kapazität. Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das Palladium bei Anstellung der Versuche fast seine ganze Ladung schon wieder verloren hatte; bekanntlich nehmen auch blanke Platinelektroden Gasbeladungen weit

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895).

schwerer an als platinierte, die durch Beladung von blanken *Pt*- oder *Pd*-Elektroden aufgenommene Gasmenge wird daher weit geringer sein als die von platiniertem *Pt* oder mit *Pd*-Schwarz überzogenem *Pd*, sie wird daher auch weit schneller und vollständiger wieder verschwinden. Die Absorptionsfähigkeit ist eben sehr stark durch die Art der Oberflächenbeschaffenheit bedingt, und diese ist bei den blanken und den überzogenen Metallen eine verschiedene, nicht nur die Grösse ihrer Oberfläche. Diese Erklärung der von Wien bei blanken *Pd*-Elektroden gefundenen Resultate ist um so wahrscheinlicher, als Schönherr[1]) bei blankem, aber durch eine angelegte Spannung polarisiertem Platin angenähert $C = \sqrt{\frac{k}{m}}$ fand; hier war aber die Elektrode wirklich beladen.

In derselben Weise erklärt sich auch das Verhalten platinierten Platins. Bei diesem ist nicht nur die Oberfläche vergrössert, sondern vor allem ist die Absorptionsfähigkeit für Gase sehr stark gestiegen, so dass es leicht Beladungen aus der Luft oder der Lösung aufnimmt oder früher erhaltene fester zurückhält.

Infolgedessen zeigt seine Kapazität, da bei so starker Beladung stets die Diffusion wirksam wird, eine beträchtliche Abhängigkeit von von der Schwingungszahl; besondere Hypothesen, wie sie Warburg[2]) und M. Wien[3]) machen für das Verhalten platinierten Platins, scheinen demnach nicht notwendig zu sein.

Es wäre schliesslich noch die Frage zu erörtern, ob die geringen, aber konstanten, also durch Diffusion nicht zu erklärenden Phasenverschiebungen bei unbeladenem Platin oder Palladium auch auf den Einfluss der oben behandelten Dissociation zurückzuführen sind.

Allein diese Annahme ist nicht sehr wahrscheinlich. Die Aufklärung hierüber muss daher der Zukunft überlassen werden.

Führen wir also die Polarisationserscheinungen zurück auf Doppelschichtenbildung, Diffusion und Dissociation, so erhalten wir die allgemeinen Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \varkappa \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = \varkappa' \cdot \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2},$$

wo $c$, $c'$ die Konzentration des dissociierten und des undissociierten Bestandteils, $\varkappa$ und $\varkappa'$ die entsprechenden Diffusionskonstanten bedeuten. (Von einer Diffusion in einem zweiten Lösungsmittel sehen wir ab, da nach Warburg diesem Umstand durch Einsetzen einer andern Diffusionskonstante Rechnung getragen werden kann.)

[1]) Loc. cit.

[2]) Drudes Ann. **6**, 125 (1901). [3]) Drudes Ann. **8**, 372 (1902).

An der Grenzfläche, also für $z = 0$, gelten die Bedingungsgleichungen

$$g \cdot \sin mt = -\varkappa \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} - \varkappa' \cdot \left(\frac{\partial c'}{\partial z}\right)_{z=0} + q \cdot k_1 \cdot \delta x \cdot c^2 - q \cdot k_2 \cdot \delta x c' + \\ + \frac{q}{\varepsilon} \cdot C' \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Schliesslich für $z = \infty$:

$$c = c_0 \text{ und } \frac{c_0^2}{c_0'} = k.$$

Für nicht bimolekulare Reaktionen werden die Gleichungen natürlich analog.

**Zusammenfassung.**

Es wurde unter Zugrundelegung der Theorie der elektrischen Doppelschichten eine Theorie der Polarisationskapazität entwickelt, die mit der Warburgschen Theorie sogen. polarisierbarer Elektroden zwar in formaler Beziehung teilweise übereinstimmt, jedoch wohl umfassender und bestimmter das Verhalten von Elektroden jeder Art in Bezug auf Kapazität und Phasenverschiebung voraussehen lässt.

Die neue Theorie liess sich vor allem in Bezug auf die Änderung der Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl des Wechselstroms mit der Änderung der Konzentration bestätigen an Quecksilberelektroden in der Lösung von

a. norm. $H_2SO_4$, gesättigt mit $Hg_2SO_4$,
b. norm. $KCNS$ + $^1/_{100}$-norm. $HgCNS$,
c. norm. $KJ$ + $^1/_{100}$-norm. $HgJ_2$,
d. norm. $K_2S$ + $^1/_{100}$-norm. $HgS$,

auch jenseits des Maximums der Oberflächenspannung, wo die Meyersche Erweiterung der Warburgschen Theorie ein anderes Verhalten verlangt. Die Übereinstimmung des wenigstens angenähert bestimmten Wertes der Kapazität pro qcm zu 6—7 M.F. mit dem von Schönherr am unbeladenen Platin gefundenen (7 M.F.) ist als eine weitere Bestätigung der Theorie anzusehen.

Dieser Wert liefert einen neuen Widerspruch mit der jetzigen Form der Lippmann-Helmholtzschen Theorie der Elektrokapillarität, da sich nach ihr aus der Elektrokapillarkurve ein Wert von ca. 28 M.F. berechnet. Dieser Widerspruch ist jedoch ebenso wenig wie die Diskrepanzen der Elektrokapillaritätstheorie mit der Theorie der Konzentrationsketten in den Lösungen der komplexen Quecksilbersalze aus einer eventuellen Ungültigkeit der Theorie der elektrischen Doppelschichten zu erklären, da diese sich auch in den genannten Lösungen durchgehend bestätigen liess.

Die Theorie wurde erweitert unter Berücksichtigung des Einflusses

der Dissociation. Hierbei wurde lediglich die auch sonst nicht neue Hypothese gemacht, dass die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen, wenn auch sehr gross, so doch endlich ist, kommensurabel mit der Schwingungsdauer der Wechselströme.

Unter Berücksichtigung von Doppelschichtenbildung, Diffusion und endlicher Dissociationsgeschwindigkeit liess sich ganz allgemein über das Verhalten der Polarisationskapazität folgendes voraussagen:

a. Bei geringer Ionenkonzentration eines völlig dissociierten Elektrolyten, resp. bei geringer Gesamtkonzentration eines wenig Dissociierten wird die Polarisationskapazität nur durch die von der Schwingungsdauer unabhängige Doppelschichtenkapazität dargestellt. Die Phasenverschiebung ist gleich Null oder wenigstens klein. Ganz unabhängig von Konzentration und Dissociation gilt beides für sehr schnelle Schwingungen.

b. Bei mässiger Konzentration und völliger Dissociation, angenähert auch bei geringer Dissociation wird die Kapazität wesentlich nur durch die Diffusion bedingt. Hier haben wir die Warburgsche Theorie für sogen. umkehrbare Elektroden mit ihren Gesetzen:

Die Kapazität ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl, die Phasenverschiebung ist gleich $\frac{\pi}{4}$.

c. Bei hoher Konzentration eines wenig dissociierten Elektrolyten wirkt nur noch der Einfluss der endlichen Dissociationsgeschwindigkeit.

In diesem Gebiet ist die Kapazität umgekehrt proportional der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung gleich $\frac{\pi}{2}$.

Zwischen diesen drei Grenzfällen gibt es natürlich sämtliche Übergänge. Dasselbe, was für die Salze in wässrigen Lösungen, gilt für die Gase in Platin- und Palladiumelektroden.

a. und b. sind die oben behandelten Fälle, das Übergangsgebiet zwischen b. und c. wurde experimentell in Quecksilberelektroden in den Lösungen von *KCNS* und *KJ* mit Zusatz der entsprechenden komplexen Quecksilbersalze gefunden. Die Resultate der Messungen von M. Wien an den mit Palladiumschwarz überzogenen und mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden stellen sich als Fall c. dar.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes, förderndes Interesse an derselben und das mir immer bewiesene, liebenswürdige Entgegenkommen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

# Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine.

Von

**Paul von Schroeder.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Arbeitsmethode. — III. Das Verhalten von wässrigen Gelatinelösungen. — IV. Das Verhalten von Gelatinelösungen mit Salzzusätzen. — V. Das Verhalten von Gelatinelösungen mit Zusätzen von Säuren und Basen. — VI. Zusammenfassung. — VII. Ein Beitrag zur Thermodynamik der Quellung.

## I. Einleitung.

In der letzten Zeit hat man mehr und mehr sein Augenmerk auf die Erforschung der Kolloide gerichtet. Auch die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag in dieser Richtung liefern. Und zwar sind die Versuche an dem Kolloid Gelatine angestellt worden, das als Typus derjenigen gebildeten Kolloide anzusehen ist, bei denen der Übergang vom Sol zum Gel durch eine Umkehrung der Bildungsbedingungen umkehrbar gemacht werden kann.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Ostwald wurde das Hauptaugenmerk auf die innere Reibung von Gelatinelösungen gerichtet, da sich gerade diese Eigenschaft als recht empfindlich für die Beobachtungen des Gel-Sol-Umwandlungsprozesses erwiesen hatte.

Die Gel-, resp. Solbildung kann nun bei Gelatinelösungen verschiedenfach beeinflusst werden. Um diese Beeinflussung näher zu studieren, beobachtet man die Erstarrungsgeschwindigkeit und sieht, wie diese durch äussere Einflüsse geändert wird. Im Laufe meiner Untersuchungen ergab sich nun, dass man es in Bezug auf Zustandsänderung von Gelatine immer mit zwei verschiedenen Arten von Erscheinungen zu tun hat, die streng auseinander gehalten werden müssen, falls man sich mit einer nähern Untersuchung beschäftigen will.

1. Einmal unterliegt eine Gelatinelösung unter dem Einfluss des Wassers einer zeitlich verlaufenden (wahrscheinlich) chemischen Änderung; Gelatinelösung wird einem „Verseifungsprozess“ unterzogen,

der dadurch zum Ausdruck kommt, dass die innere Reibung der Gelatinelösung im Laufe der Zeit abnimmt. Der Vorgang verläuft einsinnig (irreversibel), und zwar, wie später gezeigt werden wird, annähernd als logarithmische Funktion der Zeit.

2. Zweitens besteht die Tatsache, dass eine erstarrte Gelatinelösung bei Erhöhung der Temperatur schmilzt und eine geschmolzene flüssige Gelatinelösung bei Temperaturerniedrigung allmählich wieder erstarrt, in den Gelzustand übergeht. Es handelt sich also hier um einen umkehrbaren Vorgang, der als der der „Gel-Solumwandlung" bezeichnet werden soll. Er ist dadurch charakterisiert, dass er nicht augenblicklich verläuft, sondern nur eine verhältnismässig geringe Geschwindigkeit aufweist. Sofern von der oben erwähnten Begleiterscheinung der „Verseifung" abgesehen wird, müsste eine Gelatinelösung mit einer bestimmten innern Reibung, nachdem sie erwärmt (die innere Reibung verkleinert) und wieder abgekühlt ist, nach sehr langer Zeit den frühern Zustand wieder annehmen und den ersten Wert der innern Reibung zeigen. Mit steigender Temperatur wird das System:

$$\text{Hydrosol} \rightleftarrows \text{Hydrogel}$$

zu Gunsten des Sols (kleinere innere Reibung), mit sinkender Temperatur zu Gunsten des Gels (grössere innere Reibung) verschoben. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gel-Solgleichgewichts ist viel kleiner als die Geschwindigkeit, mit der das Temperaturgleichgewicht erreicht wird. Als Folge davon ergibt sich die Tatsache, dass die innere Reibung einer Gelatinelösung, die erhitzt und wieder abgekühlt wurde, noch lange nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts thermische Nachwirkungen zeigt, d. h. die erhitzte und dann auf z. B. 25·0° abgekühlte Gelatinelösung lässt längere Zeit hindurch ein allmähliches Anwachsen der innern Reibung beobachten.

Diese drei Erscheinungen, erstens der einsinnig verlaufende „Verseifungsprozess" einer Gelatinelösung, zweitens der umkehrbare Vorgang der Gel-Solumwandlung und drittens die bei dem letztern Vorgange auftretenden Nachwirkungserscheinungen müssen also bei den anzustellenden Versuchen immer scharf auseinander gehalten werden, zumal sie sich stets übereinander lagern.

Wir haben es hier offenbar mit ganz ähnlichen Erscheinungen zu tun, wie sie die thermische Volumeneigenschaft des Glases zeigt. Diese sind seit langer Zeit in der Präzisionsthermometrie bereits bekannt, aber erst von Pernet und Guillaume in ihre wahren Elemente zerlegt worden. Duhem und Marchis haben dann einen Versuch gemacht, dieselben mathematisch zu behandeln. Die Erscheinungen bestehen darin:

misst man von einem Glasgefäss, das sehr lange Zeit bei einer Temperatur von 0° gehalten worden war, das Volumen, erhitzt dann das Gefäss auf 100°, kühlt es schliesslich wieder auf 0° ab und bestimmt bei dieser Temperatur abermals das Volumen, so stellt sich heraus, dass der zuerst gefundene Wert des Volumens merklich von dem Werte des Volumens, der nach der beschriebenen Operation bestimmt wurde, abweicht und zwar grösser als der alte Wert ist; erst ganz allmählich nimmt das Glas seinen definitiven Endzustand wieder an[1]).

Von dieser umkehrbaren Volumenänderung (entsprechend der Gel-Solumwandlung mit Nachhinken) ist eine nicht umkehrbare Volumenänderung (entsprechend der „Verseifung" der Gelatine) zu unterscheiden, welche in einer langsam fortschreitenden Volumenverringerung zum Ausdruck kommt.

R. Luther weist an derselben Stelle noch auf eine ähnliche Erscheinung hin: ein Gemenge von Chromsulfat und Kaliumpersulfat zeigt eine allmähliche, sehr langsame Oxydation zu Chromat, daneben ein Nachhinken zwischen violettem und grünem Chromsalz bei Temperaturänderungen[2]).

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 62. Leipzig 1902.

[2]) L. Marchis stellt seine Versuche als unvereinbar mit der Ansicht der Physiker hin, welche wie Sidney Young und Guillaume (siehe Congr. intern. de Phys. I, 432 (1900) die dauernden Änderungen des Glases ausschliesslich einer chemischen Umwandlung zuschreiben, deren Geschwindigkeit nur von der Temperatur und dem Glaszustand abhängen soll. Herr Dr. Luther hat mich aber darauf aufmerksam gemacht, dass Marchis' Versuche doch nicht unvereinbar mit Youngs Theorie sind, indem die Umwandlungsgeschwindigkeit des Glases bei schwankender Temperatur sehr wohl eine grössere sein kann als bei konstanter hoher Temperatur. Bleiben wir bei dem oben erwähnten Beispiele stehen, wo das Gemenge von Chromsulfat und Kaliumpersulfat eine allmähliche Oxydation zu Chromat neben dem umkehrbaren Prozess:

$$\text{grünes Chromsalz} \rightleftarrows \text{violettes Chromsalz}$$

zeigt, so kann man folgende Überlegung anstellen: Wird die grüne heisse Lösung abgekühlt, so wandelt sie sich in die violette Lösung um. Es wäre nun wohl denkbar, dass hierbei eine Reihe von labilen Zwischenstufen (violettes Salz in statu nascendi) durchlaufen werden. Derartige labile in Umwandlung begriffene Stoffe sind gegen anderweitige nicht umkehrbare Eingriffe — hier gegen die oxydierende Wirkung — sehr empfindlich. Es wäre also nicht undenkbar, dass trotz der Temperaturerniedrigung die Oxydation rascher erfolgt, weil durch die Temperaturerniedrigung das grüne Salz gezwungen wird, sich umzuwandeln, und daher zum Teil in einen reaktionsfähigern Zustand übergeht.

Die Erscheinung, dass ein in Umwandlung begriffenes System nach anderer Richtung besonders reaktionsfähig ist, ist schon von Schönbein wiederholt betont worden. In einer soeben von Schilow erschienenen Arbeit: „Studien über Koppe-

Es ist nun bekannt, dass Zusätze von Wasser, Salzen, Säuren und Basen auf die „Erstarrungserscheinungen“ von Gelatine einen mehr oder minder grossen Einfluss ausüben. Ich habe es nun in der vorliegenden Arbeit unternommen, diese Einflüsse zu erforschen und die sich abspielenden Vorgänge namentlich in Beziehung zu den eingangs erwähnten Erscheinungen („Verseifung“ und Gel-Solumwandlung) zu differenzieren.

## II. Arbeitsmethode.

### 1. Methode zur Bestimmung der innern Reibung nach Ostwald.

Die bisher gebrauchten Methoden zur Bestimmung der Erstarrungsgeschwindigkeit von Gelatine bestanden im wesentlichen darin, dass man einen bestimmten Zeitpunkt während des gesamten Verlaufs der Erstarrung so fixiert, dass er unter Einhaltung gewisser vorgeschriebener Bedingungen möglichst genau wieder zu treffen ist. So erhitzt Pauli[1]) z. B. Gelatine in bestimmter Menge in einer nach Art des Beckmannschen Apparats zusammengestellten Vorrichtung unter möglichst gleich gemachten äussern Bedingungen oder kühlt sie ab und benutzt den Moment des Feststeckens des Thermometers, bezw. des Abschmelzens der dem Quecksilbergefäss unmittelbar angrenzenden Schicht zur Temperaturablesung. Eine ähnliche Markierung eines Schmelz-, resp. Erstarrungspunktes wurde auch von andern Forschern, wie van der Heide[2]), Wiley[3]), Pascheles[4]), Flemming[5]) und von mir[6]) bei meinen frühern Versuchen im Breslauer Institut vorgenommen.

Es gibt aber bei einer Substanz wie Gelatine keine scharfe Grenze

---

lung chemischer Vorgänge I“, sind eine Anzahl hierher gehöriger Beispiele untersucht worden (Diese Zeitschr. **42**, 6 (1903).

Leider war es nicht möglich, aus zeitlichen und experimentellen Gründen, definitiv für Gelatinelösungen festzustellen, ob sie durch dauerndes Erhitzen langsamer verseift werden als durch oscillierendes; allem Anschein nach gilt der erstere Fall. —

[1]) W. Pauli und P. Rona, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. **2**, Heft 1—3 (1902).

[2]) Gelatinöse Lösungen und Verflüssigungspunkt der Nährgelatine. Inaugural-Dissertation Strassburg 1897.

[3]) Foods and Food adulterants. Washington, Prins. opp. 1889.

[4]) Versuche über Quellung. 2. Mittlg. Archiv für die ges. Physiol. **71** (1898).

[5]) Über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure: Diese Zeitschr. **41**, 427 (1902).

[6]) Zur Theorie des Gerbeprozesses: Wissenschaftl.-techn. Beilage des Ledermarktes **2**, Nr. 2 und 3 (1901).

zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande, wie etwa zwischen Eis und Wasser; der Übergang ist ein ganz allmählicher, weshalb man also auch nicht von einem Erstarrungs- oder Schmelzpunkte reden darf. Ich stand darum von einer jeglichen Benutzung von Schmelzpunktsmethoden für meine Versuche ab und wandte meine Aufmerksamkeit einer andern Eigenschaft der Gelatine zu, die im engsten Zusammenhange mit der Erstarrungsfähigkeit der Gelatine steht, nämlich der innern Reibung von Gelatinelösungen. Dabei liess ich mich von folgender Überlegung leiten.

Erhitzt man eine Gelatinelösung von bestimmter Konzentration und kühlt sie ab, so erstarrt sie nicht sofort beim Abkühlen, sondern erst allmählich wird sie schwerer flüssig, bis sie nach einer gewissen Zeit, die von der Konzentration und der Temperatur der Lösung abhängig ist, erstarrt und eine mehr oder minder feste zusammenhängende Masse darstellt. Die innere Reibung einer erhitzten und wieder abgekühlten Gelatinelösung nimmt im Laufe der Zeit immer mehr zu. Je weiter die Gelbildung vorwärts schreitet, um so grösser muss die innere Reibung der betreffenden Lösung werden.

Die Bestimmung der innern Reibung bietet den wesentlichen Vorteil, dass sie viel feinere Unterschiede in der Beeinflussung der Gelbildung zu bestimmen ermöglicht, als dies eine Schmelzpunktsmethode im stande ist, und auch dann noch Resultate gibt, wenn eine Erstarrung überhaupt in endlicher Zeit nicht mehr eintritt, die Schmelzpunktsmethode also ganz versagt.

Zur Bestimmung der innern Reibung diente mir der heute wohl gebräuchlichste von Ostwald[1]) konstruierte Apparat. Die Messungen wurden im Thermostaten, der eine konstante Temperatur von 25·0° zeigte, vorgenommen, und zwar mit dem Chronoskop, das Fünftelsekunden abzulesen gestattete. Die Berechnung der relativen innern Reibung einer Gelatinelösung geschah nach der bekannten Formel:

$$\eta = \frac{s \cdot t}{S \cdot T},$$

wo $s$ das spezifische Gewicht der Lösung bezogen auf Wasser von 25·0° ist, $t$ die Durchlaufszeit der Lösung in Sekunden, $S$ das spezifische Gewicht des Wassers bei 25·0° gleich 1 und $T$ die Durchlaufszeit des Wassers bei 25·0° bedeutet. Das spezifische Gewicht der Gelatinelösungen

[1]) Grundriss der allgem. Chemie, S. 155. Leipzig 1899. — Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 259. Leipzig 1902.

wurde in Kölbchen von 20 ccm Inhalt bestimmt, da mit dem Pyknometer (Ostwald-Sprengel) wegen der Konsistenz der Lösungen nicht zu arbeiten war. Bei den Reibungsröhren wählt Ostwald Kapillaren, durch die das vorgeschriebene Volumen Wasser in ca. 100 Sekunden abläuft. Ich musste Kapillaren von bedeutend grösserm Durchmesser wählen, da sonst die Ablaufszeit der Gelatinelösung erheblich verzögert wurde durch die fortschreitende Erstarrung derselben. Nach mehrern Versuchen nahm ich die Kapillaren derart, dass die Ablaufszeit für Wasser ca. 40—50 Sekunden betrug. Infolgedessen rundete ich die Zahlen für die relative innere Reibung auf zwei Decimalstellen ab.

### 2. Herstellung der Lösungen.

Als Ausgangsmaterial diente feinste salzfreie Gelatine[1]), von der ich mir eine Lösung von bestimmtem Gehalte darstellte, indem ich die entsprechende Menge Gelatine in einem halben Liter destillierten Wassers unter Erwärmen löste, ohne jedoch die Temperatur über 70° steigen zu lassen. Die Lösungen wurden, wenn sie mehrere Tage lang beobachtet werden mussten, durch einen ganz geringen Zusatz von Quecksilberjodid vor Fäulnis geschützt; ein Einfluss auf die innere Reibung durch einen derartigen Zusatz konnte nicht konstatiert werden.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, hatte es sich im Laufe der Zeit herausgestellt, dass die „thermische Vorgeschichte" einer Gelatinelösung von grösstem Einflusse auf deren innere Reibung war. Ihr musste darum auch die weitgehendste Beobachtung geschenkt werden. Durch mehrere missglückte Versuchsreihen kam ich schliesslich zu der Methode, die während der ganzen Arbeit angewendet wurde, eine Vergleichung der einzelnen Gelatinelösungen untereinander und eine Wiederholung einer Versuchsreihe unter denselben Bedingungen gestattete. Nachdem nämlich die Gelatinelösung wie oben hergestellt und filtriert worden war, wurde jede einzelne Probe zunächst während fünf Minuten im Wasserbad bei 100° erhitzt, dann im Thermostaten bei 25·0° während fünf Minuten aufbewahrt und dann die erste Messung der innern Reibung vorgenommen. Dieser erste Wert soll als „Anfangswert" der innern Reibung bezeichnet werden.

Die 1-, 2- und 3%igen Gelatinelösungen wurden in der Weise hergestellt, dass ich 10, 20 und 30 g Gelatine in je einem Liter destillierten Wassers unter Erwärmen (nicht über 70°) löste, die Lösungen darauf filtrierte und den „Anfangswert" bestimmte.

---

[1]) Bezugsquelle: Grundmann in Leipzig, Markt 2. Nelsongelatine (weich).

Die Salzgelatinen, z. B. 100 ccm einer 1%igen Gelatinelösung enthaltend 1-norm. *NaCl*, stellte ich mir so her, dass ich 50 ccm einer 2%igen (noch nicht über 70° erhitzten) Gelatinelösung mit 50 ccm einer 2-norm. Chlornatriumlösung bei 25·0° mischte und dann den „Anfangswert" in der oben angegebenen Weise festlegte.

Nach demselben Prinzip wurden die Gelatinelösungen mit Säuren und Basen hergestellt.

## III. Das Verhalten von wässrigen Gelatinelösungen.

Um das Verhalten von wässrigen Gelatinelösungen zu studieren, entnahm ich z. B. der 2%igen Gelatinelösung 200 ccm, brachte dieses Quantum in ein Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verschlossen wurde, und setzte das Kölbchen in ein Wasserbad ein, das auf 100° gehalten wurde. Nachdem so die Gelatinelösung 30 Minuten der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt war, entnahm ich ihr mit einer Pipette rasch 5 ccm. Diese 5 ccm wurden in eine bereitgehaltene Reibungsröhre gebracht und diese wieder in den Thermostaten eingehängt. Hier musste die Gelatinelösung sich erst auf die Temperatur des Thermostaten abkühlen, und nach Verlauf von fünf Minuten wurde die erste Messung vorgenommen. Die in dem Kölbchen zurückbleibende Gelatinelösung wurde unterdessen im Wasserbade weiter erhitzt und ihr nach Ablauf von 60 Minuten eine zweite Probe entnommen, die ganz wie die vorige behandelt wurde. Nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunde wurde die dritte Probe entnommen und ganz in derselben Weise behandelt, dann die vierte und fünfte Probe u. s. w. Die abgelesenen Werte ergaben für eine 1-, 2- und 3%ige Gelatinelösung die (schematischen) Kurven (vergleiche Fig. 1).

Jede einzelne Probe wurde für sich im Thermostaten bei 25·0° nach bestimmten Zeiten auf ihre innere Reibung hin weiter beobachtet. Diese Werte ergaben Nebenkurven: so zeigt Fig. 2 die Nebenkurven für die 2%ige Gelatinelösung. Die Zahlenwerte sind in den nachstehenden Tabellen 1—3 verzeichnet.

Tabelle 1.

Innere Reibung einer 1%igen Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 2·5 | 3·0 | 3·5 | 4·0 | 4·5 | 5·5 |
| nach 5 Min. | 1·29 | 1·23 | 1·20 | 1·17 | 1·15 | 1·14 | 1·13 | 1·13 | 1·11 | 1·11 |
| 60 „ | 1·33 | 1·24 | 1·21 | 1·18 | 1·15 | 1·15 | 1·14 | 1·13 | 1·11 | 1·11 |
| 24 Stdn. | 1·58 | 1·29 | 1·25 | 1·20 | 1·18 | 1·16 | 1·15 | 1·15 | 1·12 | 1·11 |

Tabelle 2.

Innere Reibung einer 2%igen Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden: | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 8·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 16·0 |
| nach 5 Min. | 1·75 | 1·55 | 1·49 | 1·47 | 1·37 | 1·32 | 1·30 | 1·28 | 1·26 | 1·25 | 1·24 | 1·23 | 1·22 | 1·22 |
| 60 „ | 2·05 | 1·66 | 1·54 | 1·52 | 1·39 | 1·33 | 1·31 | 1·28 | — | 1·25 | 1·25 | 1·23 | — | 1·22 |
| 5 Stdn. | 3·03 | 1·84 | 1·61 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 24 „ | 10·59 | 2·27 | 1·79 | 1·71 | 1·41 | 1·37 | 1·31 | 1·30 | 1·27 | 1·25 | 1·25 | 1·23 | 1·22 | 1·22 |

Tabelle 3.

Innere Reibung einer 3%igen Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden: | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 8·0 | 9·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 16·0 | 18·0 |
| nach 5 Min. | — | 1·76 | 1·68 | 1·56 | 1·54 | 1·50 | 1·47 | 1·47 | 1·44 | 1·42 | 1·40 | 1·39 | 1·39 | — |
| 60 „ | — | 1·90 | 1·77 | 1·59 | — | — | 1·47 | — | 1·44 | 1·42 | 1·40 | 1·39 | 1·39 | — |
| 5 Stdn. | — | — | — | — | 1·55 | — | 1·47 | — | — | 1·42 | — | 1·40 | — | — |
| 24 „ | — | 2·21 | 1·87 | 1·60 | 1·58 | 1·54 | 1·49 | 1·50 | 1·45 | 1·43 | 1·40 | 1·39 | 1·39 | — |

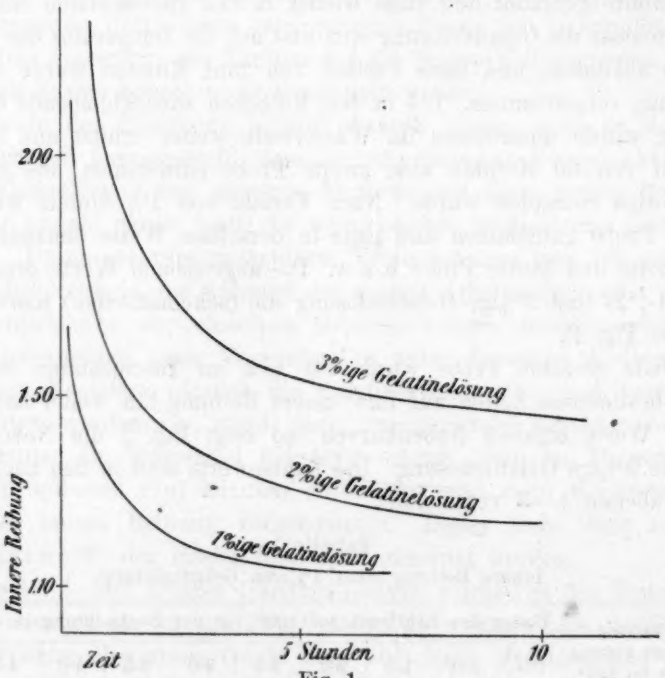



Fig. 1.

Es lagern sich hier deutlich zwei Prozesse übereinander, von denen der eine, wie wir weiter unten sehen werden, ein nicht umkehrbarer

ist und als „Verseifungsprozess", der andere dagegen umkehrbar ist und als „Gel-Solumwandlungsprozess" bezeichnet werden soll.

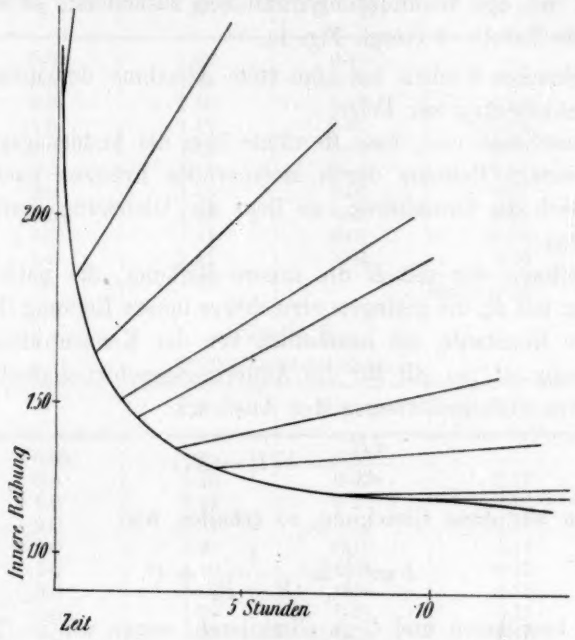



Fig. 2.

Tabelle 4.

| Zeit in Stunden | Relative innere Reibung einer Gelatinelösung von | | |
|---|---|---|---|
| | 1% | 2% | 3% |
| 0·5 | 1·29 | 1·75 | — |
| 1·0 | 1·23 | 1·55 | — |
| 1·5 | 1·20 | 1·49 | — |
| 2·0 | 1·17 | 1·47 | 1·76 |
| 2·5 | 1·15 | — | — |
| 3·0 | 1·14 | 1·37 | 1·68 |
| 3·5 | 1·13 | — | — |
| 4·0 | 1·13 | 1·32 | 1·56 |
| 4·5 | 1·11 | — | — |
| 5·0 | — | 1·30 | 1·54 |
| 5·5 | 1·11 | — | — |
| 6·0 | — | 1·28 | 1·50 |
| 7·0 | — | 1·26 | 1·47 |
| 8·0 | — | 1·25 | 1·47 |
| 9·0 | — | — | 1·44 |
| 10·0 | — | 1·24 | 1·42 |
| 12·0 | — | 1·23 | 1·40 |
| 14·0 | — | 1·22 | 1·39 |
| 16·0 | — | 1·22 | 1·39 |

### 1. Der „Verseifungsprozess".

Stellen wir zunächst aus den obigen Tabellen 1—3 die Anfangswerte für die drei Gelatinekonzentrationen zusammen, so erhalten wir vorstehende Tabelle 4 (vergl. Fig. 1).

Anhaltendes Kochen hat eine stete Abnahme der innern Reibung einer Gelatinelösung zur Folge.

Versucht man nun, diese Resultate über die Änderungsgeschwindigkeit der innern Reibung durch andauerndes Erhitzen nach Tabelle 4 mathematisch zu formulieren, so liegt die Gleichung erster Ordnung am nächsten.

Bezeichnen wir mit $R$ die innere Reibung, die nach der Zeit $t$ erreicht ist, mit $R_e$ die geringste erreichbare innere Reibung (Endreibung), mit $k$ eine Konstante, die namentlich von der Konzentration der Gelatine abhängig ist, so gilt für die Änderungsgeschwindigkeit der innern Reibung von Gelatinelösungen der Ausdruck:

$$\frac{dR}{dt} = k(R - R_e). \tag{1}$$

Integrieren wir diese Gleichung, so erhalten wir:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{R - R_e} + C. \tag{2}$$

Um $k$ zu bestimmen und $C$ zu eliminieren, setzen wir in (2) einen ermittelten Wert $R_0$ entsprechend der Zeit $t_0$ ein und erhalten:

$$t_0 = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{R_0 - R_e} + C$$

und subtrahieren davon Gleichung (2); dann gilt:

$$t_0 - t = \frac{1}{k} \ln \left[ \ln \frac{1}{R_0 - R_e} - \ln \frac{1}{R - R_e} \right],$$

oder ausgeführt:

$$t_0 - t = \frac{1}{k} \ln \frac{R - R_e}{R_0 - R_e}.$$

Daraus ist:

$$k = \frac{1}{t_0 - t} \ln \frac{R - R_e}{R_0 - R_e}.$$

Berechnet man nun mit Briggischen Logarithmen die Konstante $k.m$ ($m$ = Briggischer Modul), so ergeben sich folgende Versuchsreihen auf Seite 85.

Die für die Änderungsgeschwindigkeit der innern Reibung einer Gelatinelösung aufgestellte Formel ist formal identisch mit dem Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit von Wilhelmy.

Die Konstanten fallen mit steigender Konzentration:

Tabelle 5.

1%ige Gelatinelösung.

| $t$ | $R$ | $R - R_e$ | $k \,.\, m$ |
|---|---|---|---|
| 0·0h | 1·29 | 0·19 | — |
| 0·5 | 1·23 | 0·13 | 0·33 |
| 1·0 | 1·20 | 0·10 | 0·28 |
| 1·5 | 1·17 | 0·07 | 0·29 |
| 2·0 | 1·15 | 0·05 | 0·29 |
| 2·5 | 1·14 | 0·04 | 0·27 |
| 3·0 | 1·13 | 0·03 | 0·27 |
| 3·5 | 1·13 | 0·03 | 0·23 |
| 4·0 | 1·11 | 0·01 | 0·32 |
| 5·0 | 1·11 | 0·01 | 0·26 |
| ∞ | 1·10 | | |
| | | | Mittel 0·28 |

Tabelle 6.

2%ige Gelatinelösung.

| $t$ | $R$ | $R - R_e$ | $k \,.\, m$ |
|---|---|---|---|
| 0·0h | 1·55 | 0·33 | — |
| 0·5 | 1·49 | 0·27 | 0·17 |
| 1·0 | 1·47 | 0·25 | 0·12 |
| 2·0 | 1·37 | 0·15 | 0·17 |
| 3·0 | 1·32 | 0·10 | 0·17 |
| 4·0 | 1·30 | 0·08 | 0·15 |
| 5·0 | 1·28 | 0·06 | 0·15 |
| 6·0 | 1·26 | 0·04 | 0·15 |
| 7·0 | 1·25 | 0·03 | 0·15 |
| 9·0 | 1·24 | 0·02 | 0·13 |
| ∞ | 1·22 | | |
| | | | Mittel 0·15 |

Tabelle 7.

3%ige Gelatinelösung.

| $t$ | $R$ | $R - R_e$ | $k \,.\, m$ |
|---|---|---|---|
| 0·0h | 1·76 | 0·38 | — |
| 1·0 | 1·68 | 0·30 | 0·10 |
| 2·0 | 1·56 | 0·18 | 0·16 |
| 3·0 | 1·54 | 0·16 | 0·13 |
| 4·0 | 1·50 | 0·12 | 0·13 |
| 5·0 | 1·47 | 0·09 | 0·13 |
| 6·0 | 1·47 | 0·09 | 0·10 |
| 7·0 | 1·44 | 0·06 | 0·11 |
| 8·0 | 1·42 | 0·04 | 0·12 |
| 10·0 | 1·40 | 0·02 | 0·13 |
| 12·0 | 1·39 | 0·01 | 0·13 |
| 14·0 | 1·39 | 0·01 | 0·11 |
| ∞ | 1·38 | | |
| | | | Mittel 0·12 |

für eine 1%ige Lösung $m \,.\, k = 0{\cdot}28$,

„ „ 2 „ „ $m \,.\, k = 0{\cdot}15$,

„ „ 3 „ „ $m \,.\, k = 0{\cdot}12$.

Sie sind annähernd der Konzentration umgekehrt proportional.

Dieser eben beschriebene Prozess ist also charakterisiert durch die allmähliche Abnahme der innern Reibung und verläuft nach der logarithmischen Kurve. Weiter verläuft dieser „Verseifungsprozess" einsinnig (irreversibel): eine Gelatinelösung, die von 1·75 durch Erhitzen während 10 Stunden auf 1·24 „verseift" worden war, zeigte noch nach 100 Tagen denselben Reibungswert von 1·24.

Die Endwerte der innern Reibung vermindert um 1 sind annähernd proportional der Konzentration:

für eine 1%ige Lösung $R_e - 1 = 0{\cdot}10$,
„ „ 2 „ „ $R_e - 1 = 0{\cdot}22$,
„ „ 3 „ „ $R_e - 1 = 0{\cdot}38$.

### 2. Der Gel-Solumwandlungsprozess.

Neben diesem nichtumkehrbaren „Verseifungsprozesse" war nun ein zweiter über diesen gelagerter Vorgang zu beobachten. Misst man die innere Reibung einer frisch bereiteten Gelatinelösung, erhitzt sie darauf auf 100° wobei ihre innere Reibung abnimmt, kühlt sie hierauf rasch auf die Anfangstemperatur ab und misst wieder, so erhält man nicht dieselbe innere Reibung wie erst, sondern einen Wert, der unterhalb des ersten Wertes liegt. Beobachtet man dann die Lösung bei konstanter Temperatur während längerer Zeit, so nimmt man ein stetes Anwachsen der innern Reibung wahr.

Die Beobachtung dieser Erscheinung verband ich nun insofern mit der Beobachtung der Verminderung der innern Reibung durch anhaltendes Kochen, dass ich bei jeder Probe, die ich nach einer bestimmten Zeit der kochenden Gelatinelösung entnahm, für sich längere Zeit hindurch die innere Reibung mass (vergl. Tabelle 1—3).

Dabei stellte sich heraus, dass die innere Reibung in einer gewissen Zeit einen um so grössern Wert annimmt, je kürzere Zeit die Lösung vorher gekocht worden ist, und dass umgekehrt der Wert der innern Reibung um so geringer anwächst, je länger die Lösung dem Kochen ausgesetzt wurde. So steigt z. B. die innere Reibung einer 2%igen Gelatinelösung, die eine Stunde erhitzt wurde, innerhalb 24 Stunden im Thermostaten von 1·55 auf 2·27, nach zweistündigem Erhitzen innerhalb 24 Stunden im Thermostaten von 1·47 auf 1·71, nach sechsstündigem Erhitzen innerhalb 24 Stunden bei konstanter Temperatur von 1·28 auf 1·38.

Es handelt sich hier um einen umkehrbaren Prozess, nämlich den der Gel-Solumwandlung. In dem System:

Hydrosol $\rightleftarrows$ Hydrogel

wird der Gleichgewichtszustand, wenn es gestattet ist, von einem solchen zu sprechen, durch Temperaturerhöhung zu Gunsten des Sols verschoben; durch Abkühlung der Lösung ändert sich der Gleichgewichtszustand zu Gunsten des Gels, und das System kehrt in den Anfangszustand zurück. Findet dieser Wechsel des Gleichgewichtszustandes öfter statt, wie wir das oben gemacht haben, so bemerkt man deutlich, dass der Gleichgewichtszustand durch öfteres oder anhaltendes Erhitzen infolge der „Verseifung" auch noch dauernd zu Gunsten des Sols verschoben wird. Die erhitzte und dabei flüssig gewordene Gelatinelösung erstarrt anfangs beim Abkühlen. Durch anhaltendes Erhitzen verschiebt sich der Gleichgewichtszustand zu Gunsten des Sols, die Gelatinelösung erstarrt beim Abkühlen immer langsamer, schliesslich gar nicht mehr; endlich ändert die abgekühlte flüssige Gelatinelösung auch nicht einmal mehr ihre innere Reibung.

Es hat sich nun herausgestellt, dass zwischen dem Bestreben einer flüssigen Gelatinelösung, Gel zu bilden, d. h. ihrer Erstarrungsfähigkeit einerseits und der zeitlichen Änderung der innern Reibung einer (erhitzt gewesenen) Gelatinelösung bei konstanter Temperatur, die hier beobachtet worden ist, enge Beziehungen bestehen, insofern als die innere Reibung um so schneller ansteigt, je grösser die Erstarrungsfähigkeit der betreffenden Gelatinelösung ist, und die innere Reibung um so langsamer anwächst, je geringer die Erstarrungsfähigkeit der betreffenden Gelatinelösung ist. Bildet man also die Werte $\frac{\Delta R}{\Delta t}$, wo $\Delta R$ die Differenz der innern Reibungen gemessen nach 5 und 60 Minuten (z. B. 1·76—1·43) und $\Delta t$ die Differenz der Zeiten (60 — 5 = 55 Min.) bedeuten, so geben uns dieselben ein Mass für die Erstarrungsfähigkeit einer Gelatinelösung: sie geben uns das „Erstarrungsvermögen" der betreffenden Gelatinelösung.

Da sich nun experimentell ergeben hat, dass eine Gelatinelösung von beliebiger Konzentration, deren Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} = 0{\cdot}0075$ ist, bei 25·0° nach 24 Stunden noch nicht erstarrt ist, eine andere aber deren Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} = 0{\cdot}0095$ ist, bei 25·0° nach 24 Stunden bereits erstarrt ist, so können wir daraus mit aller Bestimmtheit für jede Gelatinelösung bei 25·0° folgern:

a. sie wird innerhalb 24 Stunden erstarren, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} > 0{\cdot}0095$ ist,

b. sie wird innerhalb 24 Stunden nicht erstarren, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} < 0{\cdot}0075$ ist.

Eine Erhöhung der Temperatur wirkt beschleunigend auf den „Verseifungsprozess". Der Vorgang der Gel-Solumwandlung wird in der Weise beeinflusst, dass Temperaturerhöhung der Solbildung, Temperaturerniedrigung hingegen der Gelbildung förderlich ist. Man beobachtet darum bei einer Gelatinelösung von bestimmter Konzentration bei 30° eine geringere innere Reibung als bei 20° und bei der niedern Temperatur ein grösseres Anwachsen der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Werte als bei höhern.

Tabelle 8.

Innere Reibung einer Gelatinelösung

| | bei 21·0° | bei 24·8° | bei 31·0° |
|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·83 | 1·65 | 1·41 |
| 10 „ | 2·10 | 1·69 | 1·41 |
| 15 „ | 2·45 | 1·74 | 1·42 |
| 30 „ | 4·13 | 1·80 | 1·42 |
| 60 „ | 13·76 | 1·90 | 1·42 |

## IV. Das Verhalten von Gelatinelösungen mit Salzzusätzen.

Nachdem im vorigen Abschnitte die Verhältnisse für wässrige Gelatinelösungen klar gelegt worden sind, soll nun der Einfluss von Salzen auf die „Erstarrungserscheinungen" von Gelatinelösungen näher untersucht werden.

Es wurde ganz in derselben Weise wie dort fürs erste eine 3%ige Gelatinelösung längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, und zwar

a. mit Sulfatzusatz ($Na_2SO_4$, $MgSO_4$),
b. mit Chloridzusatz ($NaCl$, $MgCl_2$) und
c. ohne Salzzusatz.

In bestimmten Zeiträumen wurden wieder Proben entnommen, von denen die innere Reibung bestimmt wurde. Es ergaben sich nebenstehende fünf Kurven (Fig. 3). Die Zahlenwerte sind in den Tabellen 9—13 wiedergegeben.

Die Wahl fiel gerade auf diese beiden Gruppen von Salzen (Sulfate und Chloride der Natrium- und Magnesiumsalze), da es einmal aus der Literatur bekannt war, dann aber auch die Vorversuche es gezeigt hatten, dass sie gerade entgegengesetzte Wirkungen auf Gelatine ausüben.

Betrachtet man die Kurven, resp. Tabellen näher, so ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Alle Kurven von Gelatinelösung mit Salzzusatz liegen höher als die Kurve von Gelatinelösung ohne Salzzusatz. Daraus ergibt sich,

## Tabelle 9.

Innere Reibung der $^1/_4$-norm. $Na_2SO_4$-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 8·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 18·0 | 20·0 |
| nach 5 Min. | 2·14 | 1·97 | 1·80 | 1·76 | 1·57 | 1·61 | 1·58 | 1·53 | 1·51 | 1·47 | 1·44 | 1·44 | 1·41 | 1·40 |
| 30 „ | 2·46 | 2·17 | 1·86 | 1·79 | 1·63 | 1·61 | 1·58 | 1·53 | — | — | — | — | — | — |
| 60 „ | 2·77 | 2·26 | 1·89 | 1·79 | 1·63 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 24 Stdn. | ∞ | 12·86 | 2·77 | — | 1·80 | — | 1·64 | — | — | — | — | 1·45 | 1·41 | 1·40 |

## Tabelle 10.

Innere Reibung der $^1/_4$-norm. $MgSO_4$-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 9·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 16·0 |
| nach 5 Min. | 4·22 | 3·16 | 2·67 | 2·27 | 2·05 | 1·93 | 1·85 | 1·78 | 1·71 | 1·67 | 1·64 | 1·60 | 1·58 | 1·54 |
| 60 „ | 15·41 | 8·49 | 3·48 | 2·45 | 2·17 | 2·03 | 1·89 | 1·84 | 1·73 | — | 1·66 | 1·62 | 1·59 | 1·55 |
| 24 Stdn. | ∞ | ∞ | 4·94 | 2·67 | 2·34 | 2·20 | 2·02 | 1·90 | 1·79 | 1·74 | 1·69 | 1·63 | 1·59 | 1·55 |

## Tabelle 11.

Innere Reibung der $^1/_4$-norm. $NaCl$-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 8·0 | 10·0 | 14·0 | 18·0 | 20·0 |
| nach 5 Min. | 2·36 | 2·22 | 2·08 | 1·86 | 1·67 | 1·70 | 1·63 | — | 1·51 | 1·54 | 1·47 | 1·41 | 1·37 | 1·34 |
| 30 „ | 2·73 | 2·29 | 2·06 | 1·84 | 1·70 | 1·67 | 1·63 | 1·57 | — | 1·54 | — | — | — | — |
| 60 „ | 3·09 | 2·38 | 2·11 | 1·90 | 1·74 | 1·69 | 1·62 | 1·59 | — | 1·54 | — | — | — | — |
| 24 Stdn. | ∞ | — | 3·01 | 2·11 | 1·85 | 1·75 | 1·66 | 1·59 | 1·54 | 1·59 | — | — | — | — |

## Tabelle 12.

Innere Reibung der $^1/_2$-norm. $MgCl_2$-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 9·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 16·0 |
| nach 5 Min. | 2·70 | 2·52 | 2·35 | 2·00 | 1·98 | — | 1·84 | 1·77 | 1·72 | 1·67 | 1·63 | 1·60 | 1·58 | 1·55 |
| 60 „ | 3·03 | 2·69 | 2·38 | 2·04 | 1·98 | — | 1·86 | 1·77 | 1·73 | 1·66 | — | — | 1·58 | 1·55 |
| 24 Stdn. | 4·24 | 2·92 | — | 2·12 | 2·05 | — | — | 1·79 | 1·74 | 1·67 | — | — | 1·59 | 1·55 |

## Tabelle 13.

Innere Reibung der reinen dreiprozentigen Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Erhitzens auf 100° vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·5 | 1·0 | 2·0 | 3·0 | 4·0 | 5·0 | 6·0 | 7·0 | 9·0 | 10·0 | 12·0 | 14·0 | 16·0 |
| nach 5 Min. | 2·32 | 2·08 | 1·87 | 1·68 | 1·59 | 1·52 | 1·48 | 1·44 | 1·41 | 1·38 | 1·37 | 1·35 | 1·34 | 1·34 |
| 60 „ | 5·18 | 2·41 | 1·99 | 1·73 | 1·65 | — | 1·52 | 1·46 | 1·44 | 1·42 | 1·39 | 1·37 | 1·34 | 1·33 |
| 2 Stdn. | 11·42 | 2·62 | 2·04 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 24 „ | ∞ | ∞ | 2·42 | 1·82 | 1·70 | — | 1·54 | 1·52 | 1·48 | 1·46 | 1·41 | 1·37 | 1·35 | 1·33 |

dass der Salzzusatz die innere Reibung einer Gelatinelösung, gleichviel welchen Alters und welcher Vorgeschichte, erhöht. Auch ein nachträglicher Zusatz von Salz zu einer Gelatinelösung ohne Erhitzung erhöht die innere Reibung derselben. Diese Beeinflussung der innern Reibung soll im folgenden die „spezifische Beeinflussung" durch Salzzusatz genannt werden.

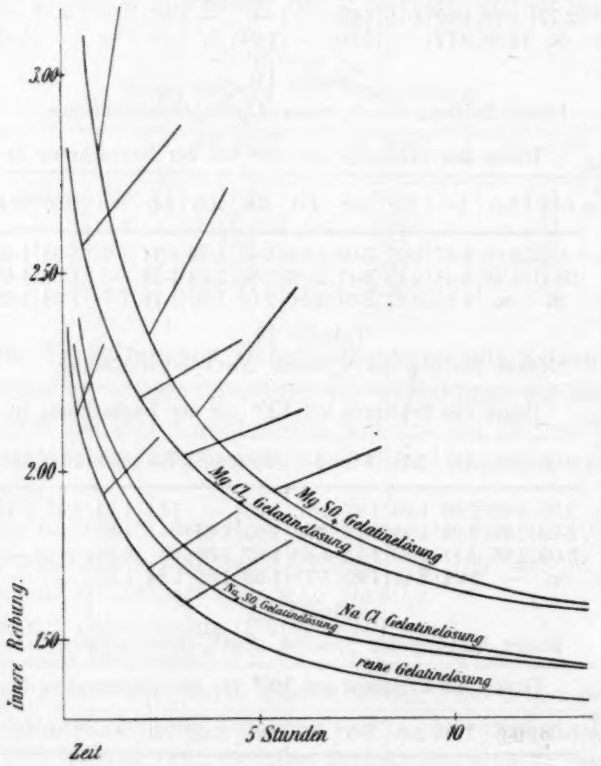



Fig. 3.

2. Alle Kurven von Gelatinelösung mit Salzzusatz liegen annähernd parallel zu der Kurve von Gelatinelösung ohne Salzzusatz. Daraus geht hervor, dass die „Verseifungsgeschwindigkeit" durch Salzzusatz nicht wesentlich beeinflusst wird.

Rechnet man wie früher, die Konstante $k.m$ für die verschiedenen Kurven aus der Formel:

$$\frac{dR}{dt} = k(R - Re)$$

aus, so ergibt sich:

für die reine Gelatinelösung $k.m = 0{\cdot}15$
„ Gelatinelösung + $Na_2SO_4$ $k.m = 0{\cdot}11$
„ „ + $MgSO_4$ $k.m = 0{\cdot}13$
„ „ + $NaCl$ $k.m = 0{\cdot}10$
„ „ + $MgCl_2$ $k.m = 0{\cdot}12$

3. Es ergibt sich auch hier wiederum, dass die Gelatinelösungen, deren Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} > 0{\cdot}0095$ ist, noch erstarren, dass aber die, deren Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} < 0{\cdot}0075$ ist, innerhalb 24 Stunden nicht mehr erstarren, sondern flüssig bleiben.

4. In Bezug auf die Beeinflussung des $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wertes (also des Erstarrungsvermögens) für wässrige Gelatinelösungen durch Salzzusätze zeigen sich ausgesprochene Unterschiede; die einen Salze (Sulfate) erhöhen den Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t}$, die andern (Chloride) erniedrigen denselben im Vergleich zu rein wässrigen Gelatinen.

5. Die Beeinflussung des Erstarrungsvermögens $\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)$ durch Salzzusatz steht in keinem Zusammenhange mit der unter 1. erwähnten spezifischen Beeinflussung der innern Reibung einer Gelatinelösung durch Salzzusatz. So erhöht z. B. Magnesiumchlorid die innere Reibung einer Gelatinelösung ganz bedeutend, erniedrigt aber den $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert derselben Lösung.

Nach diesen vorläufigen Versuchen lassen sich drei Gesichtspunkte unterscheiden bezüglich der Beeinflussung einer Gelatinelösung durch Salzzusätze:

1. die Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit,
2. die Beeinflussung der innern Reibung an sich, also der spezifische Einfluss der Salze und
3. die Beeinflussung des Erstarrungsvermögens $\left(\text{des } \frac{\Delta R}{\Delta t}\text{-Wertes}\right)$ durch Salzzusätze.

Aus dem Obigen ist zu ersehen, dass bereits aus dem Anfangsstück des Kurvenbildes auf den Gesamtverlauf desselben mit Sicherheit zu schliessen ist. Aus diesem Grunde wurde auf die vollständige Durchführung für jedes einzelne Salz und jede einzelne Konzentration verzichtet, zumal die Arbeit auch sehr zeitraubend gewesen wäre, und ich beschränkte mich im folgenden darauf, den Einfluss der Salze auf die „Erstarrungserscheinungen“ von Gelatine nur in Bezug auf das Anfangsstück des Kurvenbildes zu studieren.

Bereits unter 2. hatte sich ergeben, dass die „Verseifungsgeschwindigkeit" einer Gelatinelösung durch Salzzusatz nicht wesentlich geändert wird. Es wurde darum nur der spezifische Einfluss der Salze untersucht, den diese für sich auf die innere Reibung einer Gelatinelösung ausüben, sowie der Einfluss auf das Erstarrungsvermögen $\left(\frac{\Delta R}{\Delta t}\right)$.

### 1. Der spezifische Einfluss der Salze auf die innere Reibung von Gelatinelösungen.

Es wurden zunächst miteinander verglichen die Sulfate, Nitrate und Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums, später noch die Chloride und Sulfate des Magnesiums und Lithiums.

Wie bereits früher erwähnt, ist die Vorgeschichte einer Gelatinelösung von grösster Bedeutung für ihre innere Reibung. Man musste darum die verschiedenen Gelatinelösungen mit oder ohne Salzzusatz möglichst gleichmässig behandeln. Die betreffenden Lösungen (1%ige Gelatinelösungen) wurden nach der Bereitung (vergl. Abschnitt II) 5 Minuten bei 100° erhitzt, im Thermostaten 5 Minuten abgekühlt und ihre innere Reibung gemessen. Diese Messungen wurden nach 10, 15, 30, 60 etc. Minuten wiederholt (*A*). Dieselbe Probe wurde dann nochmals 5 Minuten erhitzt und in derselben Weise behandelt (*B*). Nach einem drittmaligen Erhitzen ergaben sich die Werte unter *C*.

Tabelle 14. $^1/_2$-norm. $SO_4$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | $NH_4$-Gel | Gel. — *Na*-Gel. | Gel. — $NH_4$-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | A. | | |
| nach 5 Min. | 1·46 | 1·88 | 1·72 | — 0·42 | — 0·26 |
| 10 „ | 1·49 | 2·22 | 1·75 | — 0·73 | — 0·26 |
| 15 „ | 1·53 | 2·47 | 1·91 | — 0·97 | — 0·41 |
| 30 „ | 1·60 | 4·44 | 2·38 | — 2·84 | — 0·78 |
| 60 „ | 1·78 | 9·41 | 3·32 | — 7·63 | — 1·54 |
| 5 Stdn. | 2·75 | ∞ | 41·91 | — | — 39·16 |
| | | | B. | | |
| nach 5 Min. | 1·43 | 1·84 | 1·63 | — 0·41 | — 0·20 |
| 10 „ | 1·46 | 2·08 | 1·65 | — 0·62 | — 0·19 |
| 15 „ | 1·47 | 2·36 | 1·77 | — 0·89 | — 0·30 |
| 30 „ | 1·52 | 3·52 | 2·02 | — 2·00 | — 0·50 |
| 60 „ | 1·60 | 5·95 | 2·72 | — 4·35 | — 1·12 |
| | | | C. | | |
| nach 5 Min. | 1·40 | 1·82 | 1·55 | — 0·42 | — 0·15 |
| 10 „ | 1·42 | 2·01 | 1·59 | — 0·59 | — 0·17 |
| 15 „ | 1·44 | 2·34 | 1·68 | — 0·80 | — 0·24 |
| 30 „ | 1·47 | 2·93 | 1·89 | — 1·46 | — 0·42 |
| 60 „ | 1·53 | 4·65 | 2·39 | — 3·12 | — 0·86 |
| 3 Stdn. | 1·70 | 17·16 | 3·93 | — 15·46 | — 2·23 |

## Tabelle 15.

$^1/_4$-norm. $SO_4$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel. — *Na*-Gel. | Gel. — $NH_4$-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | A. | | |
| nach 5 Min. | 1·46 | 1·70 | 1·60 | — 0·24 | — 0·14 |
| „ 10 „ | 1·49 | 1·79 | 1·64 | — 0·30 | — 0·15 |
| „ 15 „ | 1·52 | 1·85 | 1·70 | — 0·33 | — 0·18 |
| „ 30 „ | 1·59 | 2·10 | 1·86 | — 0·51 | — 0·27 |
| „ 60 „ | 1·73 | 2·72 | 2·21 | — 0·99 | — 0·48 |
| „ 5 Stdn. | 2·69 | 6·30 | 5·66 | — 3·61 | — 2·97 |
| | | | B. | | |
| nach 5 Min. | 1·44 | 1·63 | 1·53 | — 0·19 | — 0·09 |
| „ 10 „ | 1·46 | 1·73 | 1·56 | — 0·27 | — 0·10 |
| „ 15 „ | 1·47 | 1·76 | 1·66 | — 0·29 | — 0·19 |
| „ 30 „ | 1·50 | 1·94 | 1·74 | — 0·44 | — 0·24 |
| „ 60 „ | 1·62 | 2·22 | 1·92 | — 0·60 | — 0·30 |
| „ 2 Stdn. | 1·74 | 2·81 | 2·29 | — 1·07 | — 0·55 |
| | | | C. | | |
| nach 5 Min. | 1·39 | 1·56 | 1·51 | — 0·17 | — 0·12 |
| „ 10 „ | 1·43 | — | 1·52 | — | — 0·09 |
| „ 15 „ | 1·45 | 1·69 | 1·53 | — 0·24 | — 0·08 |
| „ 30 „ | — | 1·82 | 1·60 | — | — |
| „ 60 „ | 1·53 | 1·98 | 1·74 | — 0·45 | — 0·21 |

## Tabelle 16.

$^1/_8$-norm. $SO_4$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel. — *Na*-Gel. | Gel. — $NH_4$-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | A. | | |
| nach 5 Min. | 1·46 | 1·62 | 1·60 | 1·56 | — 0·16 | — 0·10 |
| „ 10 „ | 1·49 | 1·66 | 1·61 | 1·61 | — 0·17 | — 0·12 |
| „ 15 „ | 1·55 | 1·70 | 1·65 | 1·64 | — 0·15 | — 0·09 |
| „ 30 „ | 1·63 | 1·84 | 1·77 | 1·75 | — 0·21 | — 0·12 |
| „ 60 „ | 1·78 | 2·11 | 1·97 | 1·95 | — 0·33 | — 0·17 |
| „ 5 Stdn. | 3·00 | 4·17 | 3·75 | 3·51 | — 1·17 | — 0·51 |
| | | | | B. | | |
| nach 5 Min. | 1·45 | 1·59 | 1·52 | 1·51 | — 0·14 | — 0·06 |
| „ 10 „ | 1·48 | 1·61 | 1·57 | 1·54 | — 0·13 | — 0·06 |
| „ 15 „ | 1·49 | 1·64 | 1·64 | 1·55 | — 0·15 | — 0·06 |
| „ 30 „ | 1·52 | 1·74 | 1·66 | 1·63 | — 0·22 | — 0·11 |
| „ 60 „ | 1·64 | 1·85 | 1·83 | 1·74 | — 0·21 | — 0·10 |

Tabelle 17.

1-norm. *Cl.*

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | A. | | | |
| nach 5 Min. | 1·45 | 1·59 | 1·45 | 1·44 | — 0·14 | 0·00 |
| 10 „ | 1·47 | 1·61 | — | 1·45 | — 0·14 | — |
| 15 „ | 1·52 | 1·62 | 1·47 | 1·46 | — 0·10 | + 0·05 |
| 30 „ | 1·59 | 1·65 | 1·49 | 1·48 | — 0·06 | + 0·10 |
| 60 „ | 1·71 | 1·59 | 1·51 | 1·51 | + 0·02 | + 0·20 |
| 5 Stdn. | 2·60 | 1·87 | 1·63 | 1·66 | + 0·73 | + 0·97 |
| | | | B. | | | |
| nach 5 Min. | 1·41 | 1·54 | 1·40 | 1·41 | — 0·13 | + 0·01 |
| 10 „ | 1·44 | — | — | 1·41 | — | — |
| 15 „ | 1·58 | 1·56 | 1·42 | 1·42 | + 0·02 | + 0·16 |
| 30 „ | 1·62 | 1·58 | 1·43 | 1·43 | + 0·04 | + 0·19 |
| 60 „ | 1·67 | 1·60 | 1·46 | 1·46 | + 0·07 | + 0·21 |
| 4 Stdn. | 2·10 | 1·69 | 1·50 | 1·52 | + 0·41 | + 0·60 |
| | | | C. | | | |
| nach 5 Min. | 1·38 | 1·50 | 1·37 | 1·35 | — 0·12 | + 0·01 |
| 10 „ | 1·39 | 1·51 | 1·37 | 1·36 | — 0·12 | + 0·02 |
| 15 „ | — | 1·52 | 1·38 | 1·37 | — | — |
| 30 „ | 1·45 | 1·53 | 1·39 | — | — 0·08 | + 0·06 |
| 60 „ | 1·60 | 1·56 | 1·40 | 1·38 | + 0·04 | + 0·20 |
| 6 Stdn. | 1·98 | 1·62 | 1·46 | 1·42 | + 0·36 | + 0·52 |

Tabelle 18.

$^1/_2$-norm. *Cl.*

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | A. | | | |
| nach 5 Min. | 1·47 | 1·55 | 1·48 | 1·48 | — 0·08 | — 0·01 |
| 10 „ | 1·50 | 1·58 | 1·48 | 1·49 | — 0·08 | + 0·02 |
| 15 „ | 1·54 | 1·60 | 1·51 | 1·52 | — 0·06 | + 0·03 |
| 30 „ | 1·62 | 1·65 | — | 1·55 | — 0·03 | — |
| 60 „ | 1·83 | 1·74 | 1·60 | 1·60 | + 0·09 | + 0·23 |
| 6 Stdn. | 2·99 | 2·18 | 1·91 | 1·92 | + 0·81 | + 1·08 |
| | | | B. | | | |
| nach 5 Min. | 1·40 | 1·49 | 1·42 | 1·41 | — 0·09 | — 0·02 |
| 10 „ | 1·41 | 1·51 | 1·43 | 1·43 | — 0·10 | — 0·02 |
| 15 „ | 1·43 | 1·53 | 1·44 | 1·45 | — 0·10 | — 0·01 |
| 30 „ | 1·47 | 1·54 | — | 1·45 | — 0·07 | — |
| 60 „ | 1·53 | 1·58 | 1·48 | 1·49 | — 0·05 | + 0·05 |
| 6 Stdn. | 2·00 | 1·82 | 1·68 | 1·65 | + 0·18 | + 0·32 |
| | | | C. | | | |
| nach 5 Min. | 1·37 | 1·44 | 1·37 | 1·36 | — 0·07 | 0·00 |
| 10 „ | 1·39 | 1·46 | 1·39 | 1·38 | — 0·07 | 0·00 |
| 15 „ | 1·40 | 1·47 | — | 1·38 | — 0·07 | — |
| 30 „ | 1·44 | 1·49 | 1·41 | 1·39 | — 0·05 | + 0·03 |
| 60 „ | 1·46 | 1·52 | 1·44 | 1·41 | — 0·06 | + 0·02 |
| 6 Stdn. | 1·95 | 1·66 | 1·55 | 1·48 | + 0·29 | + 0·40 |

Tabelle 19.

$^1/_4$-norm. *Cl.*

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | A. | | | |
| nach 5 Min. | 1·46 | 1·50 | 1·50 | 1·52 | — 0·04 | — 0·04 |
| 10 „ | 1·48 | 1·55 | 1·51 | 1·53 | — 0·07 | — 0·03 |
| 15 „ | 1·51 | 1·56 | 1·54 | 1·55 | — 0·05 | — 0·03 |
| 30 „ | 1·60 | 1·62 | 1·60 | 1·58 | — 0·02 | — 0·00 |
| 60 „ | 1·70 | 1·71 | 1·67 | 1·69 | — 0·01 | + 0·03 |
| 5 Stdn. | 2·51 | 2·19 | 2·09 | 2·13 | + 0·32 | + 0·42 |
| | | | B. | | | |
| nach 5 Min. | 1·42 | 1·45 | 1·44 | 1·42 | — 0·03 | — 0·02 |
| 10 „ | 1·44 | 1·48 | 1·46 | 1·44 | — 0·04 | — 0·02 |
| 15 „ | 1·45 | 1·49 | 1·47 | 1·46 | — 0·04 | — 0·02 |
| 30 „ | 1·50 | 1·52 | 1·48 | 1·49 | — 0·02 | + 0·02 |
| 60 „ | 1·58 | 1·57 | 1·54 | 1·52 | + 0·01 | + 0·04 |
| 5 Stdn. | 2·01 | 1·80 | 1·75 | 1·71 | + 0·21 | + 0·20 |
| | | | C. | | | |
| nach 5 Min. | 1·38 | 1·42 | 1·40 | 1·39 | — 0·04 | — 0·02 |
| 10 „ | 1·40 | 1·44 | 1·42 | 1·39 | — 0·04 | — 0·02 |
| 15 „ | 1·42 | 1·45 | — | — | — 0·03 | — |
| 30 „ | 1·44 | 1·47 | 1·45 | 1·44 | — 0·03 | — 0·01 |
| 60 „ | 1·49 | 1·50 | 1·47 | 1·46 | — 0·01 | + 0·02 |
| 5 Stdn. | 1·80 | 1·65 | 1·62 | 1·58 | + 0·15 | + 0·18 |

Tabelle 20.

$^1/_8$-norm. *Cl.*

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·45 | 1·46 | 1·51 | 1·48 | — 0·01 | — 0·06 |
| 10 „ | 1·49 | 1·48 | 1·51 | 1·53 | + 0·01 | — 0·02 |
| 15 „ | 1·55 | 1·51 | 1·56 | 1·54 | + 0·04 | — 0·01 |
| 30 „ | 1·64 | 1·58 | 1·64 | 1·63 | + 0·06 | 0·00 |
| 60 „ | 1·88 | 1·76 | 1·80 | 1·73 | + 0·12 | + 0·08 |
| 6 Stdn. | 3·27 | 2·41 | 2·46 | 2·32 | + 0·86 | + 0·81 |

Tabelle 21.

1-norm. $NO_3$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·47 | 1·55 | 1·43 | 1·42 | — 0·08 | + 0·04 |
| 10 „ | 1·50 | — | 1·45 | 1·43 | — | + 0·05 |
| 15 „ | 1·52 | 1·56 | 1·46 | 1·43 | — 0·04 | + 0·06 |
| 30 „ | 1·60 | 1·60 | 1·46 | 1·44 | 0·00 | + 0·14 |
| 60 „ | 1·70 | — | 1·48 | 1·45 | — | + 0·22 |
| 6 Stdn. | 2·85 | — | 1·70 | 1·65 | — | + 1·15 |

Tabelle 22.

$^1/_2$-norm. $NO_3$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·46 | 1·51 | 1·45 | 1·46 | — 0·05 | + 0·01 |
| 10 „ | 1·50 | 1·54 | 1·46 | 1·47 | — 0·04 | + 0·04 |
| 15 „ | 1·52 | 1·55 | 1·48 | 1·47 | — 0·03 | + 0·04 |
| 30 „ | 1·62 | — | 1·49 | 1·48 | — | + 0·13 |
| 60 „ | 1·76 | 1·56 | 1·52 | 1·49 | + 0·20 | + 0·24 |
| 4 Stdn. | 2·37 | 1·62 | 1·57 | 1·56 | + 0·75 | + 0·80 |

Tabelle 23.

$^1/_4$-norm. $NO_3$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·45 | 1·47 | 1·46 | 1·46 | — 0·02 | — 0·01 |
| 10 „ | 1·49 | 1·48 | 1·47 | 1·47 | + 0·01 | + 0·02 |
| 15 „ | 1·51 | 1·50 | 1·48 | 1·48 | + 0·01 | + 0·03 |
| 30 „ | 1·61 | 1·53 | 1·49 | 1·50 | + 0·08 | + 0·12 |
| 60 „ | 1·68 | 1·57 | 1·53 | 1·52 | + 0·11 | + 0·15 |
| 4 Stdn. | 2·30 | 1·69 | 1·65 | 1·66 | + 0·61 | + 0·65 |

Tabelle 24.

$^1/_8$-norm. $NO_3$.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | *Na*-Gel. | *K*-Gel. | $NH_4$-Gel. | Gel.—*Na*-Gel. | Gel.—*K*-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 Min. | 1·43 | 1·46 | 1·47 | 1·46 | — 0·03 | — 0·04 |
| 10 „ | 1·47 | 1·49 | 1·49 | 1·49 | — 0·02 | — 0·02 |
| 15 „ | 1·48 | 1·53 | 1·52 | 1·52 | — 0·05 | — 0·04 |
| 30 „ | 1·56 | 1·57 | 1·54 | 1·55 | — 0·01 | + 0·02 |
| 60 „ | 1·65 | 1·63 | 1·65 | 1·61 | + 0·02 | 0·00 |
| 4 Stdn. | 2·26 | 1·89 | 1·83 | 1·88 | + 0·37 | + 0·43 |

Tabelle 25.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | $^1/_2$-norm. *LiCl*-Gel. | $^1/_4$-norm. $Li_2SO_4$-Gel. | $^1/_4$-norm. *LiCl*-Gel. | $^1/_8$-norm. $Li_2SO_4$-Gel. | $^1/_8$-norm. *LiCl*-Gel. | $^1/_{16}$-norm. $Li_2SO_4$-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nach | | | | | | | |
| 5 Min. | 1·40 | 1·63 | 1·73 | 1·53 | 1·60 | 1·53 | 1·57 |
| 10 „ | 1·46 | 1·66 | 1·79 | 1·55 | 1·67 | 1·56 | 1·59 |
| 15 „ | 1·50 | 1·67 | 1·83 | 1·57 | 1·69 | 1·58 | 1·62 |
| 30 „ | 1·55 | 1·72 | 1·98 | 1·62 | 1·77 | 1·64 | 1·73 |
| 60 „ | 1·68 | 1·78 | 2·15 | 1·66 | 1·92 | 1·73 | 1·85 |
| 3 Stdn. | 2·01 | 1·98 | 2·96 | 1·81 | 2·32 | 1·98 | 2·34 |

Tabelle 26.

| Zeit der Ablesung | Reine Gel. | $^1/_2$-norm. $MgCl_2$-Gel. | $^1/_4$-norm. $MgSO_4$-Gel. | $^1/_4$-norm. $MgCl_2$-Gel. | $^1/_8$-norm. $MgSO_4$-Gel. | $^1/_8$-norm. $MgCl_2$-Gel. | $^1/_{16}$-norm. $MgSO_4$-Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nach | | | | | | | |
| 5 Min. | 1·40 | 1·89 | 1·80 | 1·71 | 1·67 | 1·64 | 1·57 |
| 10 „ | 1·46 | 1·91 | 1·85 | 1·74 | 1·72 | 1·67 | 1·60 |
| 15 „ | 1·50 | 1·93 | 1·90 | 1·76 | 1·75 | 1·69 | 1·63 |
| 30 „ | 1·55 | 1·96 | 2·09 | 1·80 | 1·91 | 1·76 | 1·76 |
| 60 „ | 1·68 | 2·00 | 2·42 | 1·88 | 2·12 | 1·80 | 1·90 |
| 3 Stdn. | 2·01 | 2·12 | 3·30 | 2·05 | 2·77 | 2·04 | 2·37 |

Richten wir unser Augenmerk zunächst auf die Anfangswerte in den Tabellen. Geben uns diese Werte ein richtiges Bild, welchen Einfluss ein Salzzusatz auf die innere Reibung einer Gelatinelösung ausübt?

Die Anfangswerte sind bestimmt worden 5 Minuten nach Beendigung des Erhitzens; in dieser Zeit, welche die Gelatinelösung im Thermostaten verbrachte, hat sich die Lösung nicht nur abgekühlt, sondern ihre innere Reibung hat sich auch bereits um einiges verändert. Da nun die eine (Chlorid-)Gelatine ihre innere Reibung ganz wesentlich langsamer ändert als die andere (Sulfat-)Gelatine, so ist bei unserer ersten Ablesung, wenn wir die Beeinflussung der Anfangswerte der Gelatinelösung betrachten wollen, das Bild beträchtlich verzerrt. Es empfiehlt sich also, um ein vergleichbares Zahlenmaterial für unsere Zwecke zu erlangen, eine Umrechnung der Anfangswerte vorzunehmen, und zwar extrapolieren wir einen Wert der innern Reibung, der 5 Minuten vor unserer ersten Ablesung zu stehen kommt, also für die Zeit $t = 0$ gilt.

Natürlich sind solche Werte sehr unsicher, und es werden sich nur grobe Beeinflussungen der Salze geltend machen. In der nachstehenden Tabelle 27 sind die Differenzen gebildet zwischen den extrapolierten Werten der Salzgelatinen und der reinen wässrigen Gelatinelösung.

Tabelle 27.

| | *Na* | *K* | $NH_4$ | *Mg* | *Li* |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4$ $^1/_2$-n. | 0·25 | — | 0·26 | — | — |
| $SO_4$ $^1/_4$-n. | 0·18 | — | 0·13 | 0·39 | 0·31 |
| $SO_4$ $^1/_8$-n. | 0·15 | 0·16 | 0·08 | 0·26 | 0·17 |
| $SO_4$ $^1/_{16}$-n. | — | — | — | 0·18 | 0·19 |
| *Cl* 1-n. | 0·14 | 0·01 | 0·00 | — | — |
| *Cl* $^1/_2$-n. | 0·06 | 0·03 | 0·03 | 0·51 | 0·24 |
| *Cl* $^1/_4$-n. | 0·01 | 0·05 | 0·07 | 0·32 | 0·15 |
| *Cl* $^1/_8$-n. | 0·03 | 0·11 | 0·02 | 0·25 | 0·19 |
| $NO_3$ 1-n. | 0·10 | 0·02 | 0·03 | — | — |
| $NO_3$ $^1/_2$-n. | 0·06 | — 0·02 | 0·03 | — | — |
| $NO_3$ $^1/_4$-n. | 0·05 | 0·04 | 0·04 | — | — |
| $NO_3$ $^1/_8$-n. | 0·02 | 0·06 | 0·04 | — | — |

Eine Gesetzmässigkeit in der Beeinflussung der Anfangswerte der innern Reibung einer Gelatinelösung durch Salzzusätze ist nicht zu konstatieren.

Die Salze erhöhen durchweg die innere Reibung einer Gelatinelösung; eine Ausnahme machen nur $KNO_3$ und $NH_4NO_3$ in 1-normaler Lösung, welche auch die innere Reibung des reinen Wassers vermindern. Am stärksten wird die innere Reibung beeinflusst von den Magnesiumsalzen, etwas schwächer wirken die Lithiumsalze; in grösserm Abstande stehen die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, die nur wenig voneinander abweichen, $Na^{\cdot}$ wirkt mehr erhöhend als $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$, und $NH_4^{\cdot}$ wirkt nur wenig stärker als $K^{\cdot}$. Dieselbe Reihenfolge der Salze wurde von Julius Wagner[1]) konstatiert bezüglich ihrer Beeinflussung des Reibungskoeffizienten von reinem Wasser.

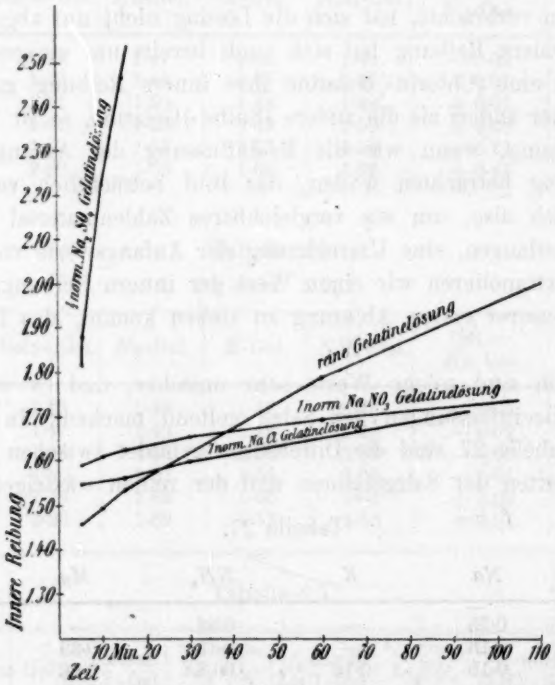



Fig. 4.

Achten wir auf den Einfluss des Anions, so stellt sich heraus, dass beim Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Lithiumsalz $SO_4''$ stärker die innere Reibung erhöht als $Cl'$ und $NO_3'$ (vergl. Fig. 4). Auch hier

[1]) Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten: Diese Zeitschr. **5**, 31—53 (1890).

stimmt die Reihenfolge der Anionen mit der von Wagner in seiner erwähnten Arbeit aufgestellten Reihe überein. Beim Magnesiumsalz erhöht $Cl'$ stärker die innere Reibung als $SO_4''$. Das $NO_3'$-Ion steht nur wenig hinter der erhöhenden Wirkung des $Cl'$-Ions zurück.

Mit zunehmender Konzentration der Salzlösung steigt im allgemeinen die innere Reibung der Gelatinelösung.

### 2. Der Einfluss der Salze auf das Erstarrungsvermögen einer Gelatinelösung.

Bereits oben wurde konstatiert, dass Salzzusätze das Erstarrungsvermögen der reinen wässrigen Gelatinelösung beeinflussen. In der nachstehenden Tabelle 28 sind die $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Werte der Salzgelatinen neben die der reinen Gelatinelösungen gestellt.

Tabelle 28.

| | *Na* | *K* | $NH_4$ | Reine Gel. | *Mg* | *Li* | Reine Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4$ 1/2-n. | 0·1370 | — | 0·0290 | 0·0060 | — | — | — |
| $SO_4$ 1/4-n. | 0·0180 | — | 0·0110 | 0·0049 | 0·0112 | 0·0076 | 0·0050 |
| $SO_4$ 1/8-n. | 0·0089 | 0·0067 | 0·0071 | 0·0058 | 0·0081 | 0·0058 | 0·0050 |
| $SO_4$ 1/16-n. | — | — | — | — | 0·0060 | 0·0050 | 0·0050 |
| $Cl$ 1-n. | 0·0018 | 0·0011 | 0·0012 | 0·0047 | — | — | — |
| $Cl$ 1/2-n. | 0·0034 | 0·0021 | 0·0021 | 0·0047 | 0·0020 | 0·0027 | 0·0050 |
| $Cl$ 1/4-n. | 0·0038 | 0·0030 | 0·0030 | 0·0043 | 0·0030 | 0·0023 | 0·0050 |
| $Cl$ 1/8-n. | 0·0054 | 0·0052 | 0·0045 | 0·0078 | 0·0029 | 0·0036 | 0·0050 |
| $NO_3$ 1-n. | 0·0020 | 0·0009 | 0·0005 | 0·0042 | — | — | — |
| $NO_3$ 1/2-n. | 0·0009 | 0·0012 | 0·0005 | 0·0054 | — | — | — |
| $NO_3$ 1/4-n. | 0·0018 | 0·0012 | 0·0011 | 0·0042 | — | — | — |
| $NO_3$ 1/8-n. | 0·0030 | 0·0032 | 0·0021 | 0·0040 | — | — | — |

Es wird aber noch bedeutend übersichtlicher, wenn wir die Differenzen zwischen $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ für Salzgelatine und $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ für reine Gelatine bilden und diese in eine Tabelle eintragen.

Tabelle 29.

| | *Na*-Gel. — reine Gel. | *K*-Gel. — reine Gel. | $NH_4$-Gel. — reine Gel. | *Mg*-Gel. — reine Gel. | *Li*-Gel. — reine Gel. |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4$ 1/2-n. | 0·1310 | — | 0·0230 | — | — |
| $SO_4$ 1/4-n. | 0·0131 | — | 0·0061 | 0·0062 | 0·0026 |
| $SO_4$ 1/8-n. | 0·0031 | 0·0009 | 0·0013 | 0·0031 | 0·0008 |
| $SO_4$ 1/16-n. | — | — | — | 0·0010 | 0·0000 |
| $Cl$ 1-n. | — 0·0029 | — 0·0036 | — 0·0035 | — | — |
| $Cl$ 1/2-n. | — 0·0013 | — 0·0026 | — 0·0026 | — 0·0030 | — 0·0023 |
| $Cl$ 1/4-n. | — 0·0005 | — 0·0013 | — 0·0013 | — 0·0020 | — 0·0027 |
| $Cl$ 1/8-n. | — 0·0024 | — 0·0026 | — 0·0033 | — 0·0021 | — 0·0014 |
| $NO_3$ 1-n. | — 0·0022 | — 0·0031 | — 0·0037 | — | — |
| $NO_3$ 1/2-n. | — 0·0045 | — 0·0042 | — 0·0049 | — | — |
| $NO_3$ 1/4-n. | — 0·0024 | — 0·0030 | — 0·0031 | — | — |
| $NO_3$ 1/8-n. | — 0·0010 | — 0·0008 | — 0·0013 | — | — |

Der Einfluss der Konzentration (vergl. Fig. 5) des Salzes, welches der Gelatinelösung zugesetzt wurde, auf das Erstarrungsvermögen ist für Sulfate ein anderer als für Chloride und Nitrate, und für Chloride ein anderer als für Nitrate.

Sulfate vergrössern das Erstarrungsvermögen einer reinen Gelatinelösung, und zwar wird dieses Anwachsen des $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wertes mit zunehmender Konzentration rascher.

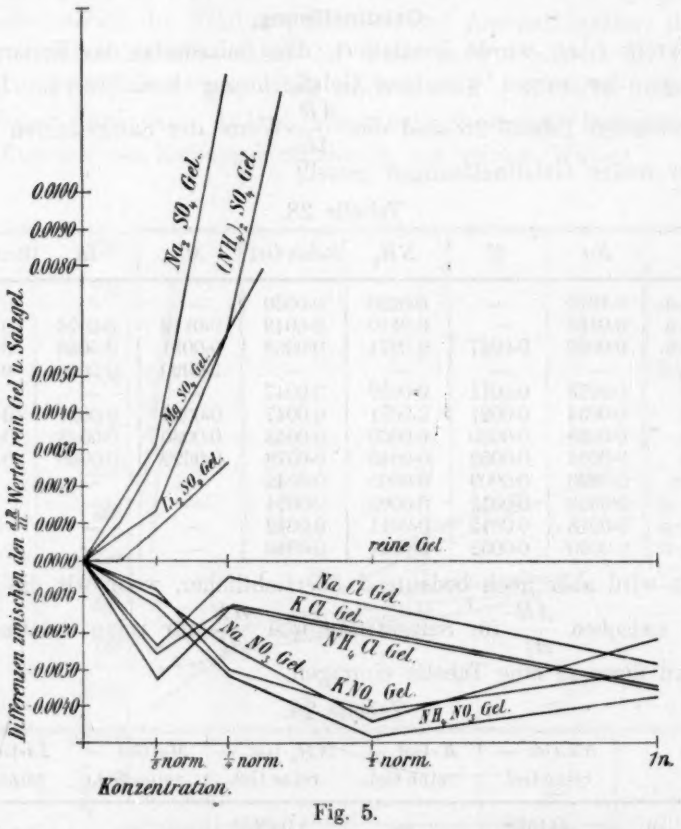



Fig. 5.

Chloride und Nitrate erniedrigen das Erstarrungsvermögen einer wässrigen Gelatinelösung, und zwar nimmt bei den Chloriden mit steigender Konzentration der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert ab bis zu einem Minimum, steigt dann zu einem Maximum an und fällt dann wieder ab. Magnesium- und Lithiumchlorid zeigen uns das erste Minimum der Kurve.

Bei den Nitraten nimmt mit steigender Konzentration der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert

zunächst langsam ab, dann rascher bis zu einem Minimum der Kurve und steigt dann wieder an.

Die drei Kurventypen des Konzentrationseinflusses sind nebenstehend abgebildet. Es liegt hier ein Parallelismus vor mit dem Einfluss der Salze auf die Gerinnungstemperatur einer Eiweisslösung[1]) in Bezug auf die Konzentration der Salze, wie er von W. Pauli konstatiert wurde. Es ist daher wahrscheinlich, dass die eigentümliche Gestalt der Kurven nicht Versuchsfehlern zuzuschreiben ist.

Diese merkwürdige Beeinflussung des Erstarrungsvermögens durch die Konzentration der Salzlösung gestattet kaum, für den Einfluss der Salze eine Gesetzmässigkeit aufzustellen.

Im allgemeinen gilt der Satz, dass die Wirkung des Anions die des Kations übertrifft. Wie aus den mitgeteilten Zahlen ersichtlich ist, erhöht $SO_4''$ das Erstarrungsvermögen der Gelatinelösung, ist also der Erstarrung günstig; $NO_3'$ und $Cl'$ erniedrigen den Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ der Gelatinelösung, wobei $NO_3'$ stärker verflüssigend wirkt als $Cl'$.

In Bezug auf die Kationen wirkt bei den Sulfaten $Na^{\cdot}$ am meisten gelbildend, dann $NH_4^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$, von beiden nur wenig unterschieden wirkt $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Li^{\cdot}$. Bei den Chloriden und Nitraten wirkt am meisten solbildend $NH_4^{\cdot}$, weniger $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$. Es tritt bei den Chloriden $Mg^{\cdot\cdot}$ vor $NH_4^{\cdot}$ und $Li^{\cdot}$ seiner solbildenden Wirkung nach zwischen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$.

Ordnen wir jetzt die Salze in abfallender Weise, wie sie die $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Werte erhöhen, dass die Gelbildner zuerst, die Solbildner aber zuletzt zu stehen kommen, so gibt es folgende Übersicht:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Na-* | *$NH_4$-* | *K-* | *Mg-* | *Li-* | sulfat, |
| *Na-* | *Li-* | *K-* | *$NH_4$-* | *Mg-* | chlorid, |
| *Na-* | | *K-* | *$NH_4$-* | | nitrat. |

In wie engem Zusammenhange die Vorgänge bei der Gel-Sol-umwandlung von Gelatine mit denen bei der Quellung stehen, ist aus folgender Mitteilung zu entnehmen. F. Hofmeister[2]) hat eine Reihe von Salzen untersucht hinsichtlich ihres Einflusses auf die Quellbarkeit von Leimplatten. Er konnte die Salze in zwei Gruppen scheiden bezüglich ihrer Wirkung auf die Quellfähigkeit, indem die eine Gruppe

---

[1]) W. Pauli, Die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweisskörper: Archiv für die ges. Physiologie **78** (1899).

[2]) Untersuchungen über den Quellungsvorgang: Archiv für experim. Pathologie und Pharmakologie **27** (1890).

die Quellung begünstigt, die andere dieselbe aufhält. Ordnet er die Salze nach ihrer Fähigkeit, die Quellung von Leimplatten zu verhindern, beziehentlich zu begünstigen, und fängt mit dem der Quellung ungünstigsten Salze an, so erhält er folgende Übersicht:

Natriumsulfat, Natriumtartrat, Natriumcitrat, Natriumacetat (Alkohol, Trauben- und Rohrzucker), Wasser;

Chloride des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Natriumchlorat, Natriumnitrat, Bromnatrium.

Vergleichen wir diese Übersicht mit der von uns aufgestellten Reihe der Salze hinsichtlich ihres hemmenden oder fördernden Einflusses auf die Gelbildung von Gelatine, so sehen wir bald einen engen Zusammenhang und finden, dass die Salze, welche die Gelbildung befördern, auf die Quellbarkeit der Gelatine hindernd einwirken, und dass die Salze, die die Gelbildung hemmen, die Quellbarkeit der Gelatine erhöhen. Eine ebensolche Übereinstimmung besteht zwischen meinen Resultaten und den von W. Pascheles[1]) veröffentlichten über die Beeinflussung der Gerinnung von Gelatine durch Salze.

Neuerdings hat Steele[2]) zur Messung von Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in wässrigen Lösungen Gelatinegels von 12% verwendet. Er kommt auf Grund seiner Beobachtungen, die qualitativer Natur sind, zu dem Schluss, dass der Einfluss der Salze auf den Schmelzpunkt eines Gels von der Natur der Ionen abhängt. Unter den Anionen wächst die erniedrigende Wirkung in der Reihenfolge $SO_4''$, $Cl'$, $Br'$, $NO_3'$, $Cr_2O_7''$, $J'$ und ähnlich für die Kationen in der Reihenfolge $K'$, $Cu''$, $Na'$, $Cd''$, $Li'$, $Mg''$. Die Sulfate dieser Metalle bilden gute Gelees von hohem Schmelzpunkt; bei den Chloriden sinkt der Schmelzpunkt, wenn wir vom Kalium- und Natriumsalz zum Magnesiumsalz übergehen; analog verhalten sich die andern Salze. Steeles Ergebnisse stimmen also sehr gut mit den meinigen überein.

Auch Levites führt in seiner Arbeit[3]) eine Reihe von Versuchen mit Glutin an, in denen er den Einfluss von Salzen auf das Gelatinieren zeigt. Die Versuche ergeben, dass *Na*-, $NH_4$-, *Ag*-, *Zn*-Sulfate diesen Vorgang beschleunigen, während *Na*-, *K*-, $NH_4$-Salze von *HCl*, *HBr*, *HJ*, *HCNS*, sowie $Ba(CNS)_2$, Resorcin und Pyrogallol verzögernd wirken.

---

[1]) Versuche über Quellung. 2. Mitteilung. Archiv f. die gesamte Physiologie **71** (1898).

[2]) Die Messungen von Ionengeschwindigkeiten in wässrigen Lösungen u. s. w.: Diese Zeitschr. **40**, 712 (1902).

[3]) Materialien zur Erforschung des Koagulierungsprozesses: Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **34**, 110—119; Chem. Centralblatt 1902, I, 1305.

Von der günstigen Beeinflussung der Gelbildung der Gelatine durch Salze muss die Fällung flüssiger Gelatine durch Salze streng geschieden werden. Es handelt sich hier um zwei verschiedene Vorgänge, von denen der der Fällung der Gelatine nur den Elektrolyten zukommt. W. Pauli und Rona[1]) haben gezeigt, dass fällende Elektrolyte auf den Gelatinierungsprozess in entgegengesetzter Richtung sowohl hemmend als fördernd wirken. So hindern Kalium- und Natriumchlorid die Gelbildung von Gelatine, und Natriumsulfat befördert dieselbe, während alle drei Salze in geeigneter Konzentration Gelatine zur Ausfällung bringen können.

## V. Das Verhalten von Gelatinelösungen mit Zusätzen von Säuren und Basen.

Es wurde nun noch der Einfluss von Wasserstoffionen und Hydroxylionen auf die „Erstarrungserscheinungen" von Gelatinelösungen näher untersucht.

Wie bei den frühern Versuchsreihen mit Salzzusätzen wurde eine Gelatinelösung längere Zeit im Wasserbad bei 100° erhitzt, und zwar:

a. mit Säurezusatz $^1/_{1024}$-norm. *HCl*,
b. „ Basezusatz $^1/_{1024}$-norm. *NaOH*,
c. „ Säurezusatz $^1/_{64}$-norm. *HCl*,
d. „ Basezusatz $^1/_{64}$-norm. *NaOH* und
e. ohne jeden Zusatz.

In bestimmten Zeiträumen wurden den Lösungen Proben entnommen, von denen im Thermostaten bei 25·0° die Reibungskoeffizienten bestimmt wurden. Es ergaben sich die Zahlenwerte, die in den Tabellen 30—34 wiedergegeben sind.

Tabelle 30.

Innere Reibung der $^1/_{1024}$-norm. *HCl*-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Kochens vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·17 | 0·25 | 0·33 | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 4·0 | 6·0 | 8·0 | 9·0 |
| nach 5 Min. | 2·19 | 2·08 | 1·99 | 1·96 | 1·95 | 1·75 | 1·77 | 1·59 | 1·49 | 1·42 | 1·39 | 1·38 |
| 30 „ | 2·97 | 2·51 | 2·35 | 2·21 | 1·94 | 1·80 | 1·88 | 1·61 | — | — | — | — |
| 60 „ | — | 3·13 | 2·71 | 2·44 | 2·32 | 1·86 | 1·90 | 1·68 | 1·49 | 1·42 | 1·39 | — |
| 24 Stdn. | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | — | — | — | 1·79 | — | 1·42 | 1·39 | — |

[1]) Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide: Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. II (1902), Heft 1—3.

Tabelle 31.

Innere Reibung der $^1/_{1024}$-norm. *NaOH*-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Kochens vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·17 | 0·25 | 0·33 | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 5·0 | 6·0 | 8·0 | 9·0 | 10·0 |
| nach 5 Min. | 2·25 | 2·19 | 2·12 | 2·08 | 2·12 | 1·86 | 1·79 | 1·71 | 1·61 | 1·55 | 1·50 | 1·48 | 1·48 | 1·49 |
| 30 „ | 2·63 | 2·44 | 2·41 | 2·31 | 2·21 | 1·96 | 1·80 | 1·73 | — | — | — | — | — | — |
| 60 „ | 3·18 | 2·81 | 2·63 | 2·51 | 2·38 | 1·98 | — | 1·73 | — | — | — | 1·48 | 1·49 | — |
| 24 Stdn. | ∞ | ∞ | ∞ | 27·37 | 11·50 | 2·86 | 2·20 | — | — | — | — | 1·49 | 1·48 | — |

Tabelle 32.

Innere Reibung der $^1/_{64}$-norm. *HCl*-Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Kochens vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·17 | 0·25 | 0·33 | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 5·0 | 6·0 | 8·0 | 9·0 | 10·0 |
| nach 5 Min. | 2·94 | 1·99 | 1·64 | 1·49 | 1·39 | 1·21 | — | 1·19 | 1·16 | 1·15 | 1·13 | 1·13 | 1·13 | — |
| 30 „ | 3·14 | 2·06 | 1·64 | 1·50 | 1·39 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 60 „ | 3·21 | 2·06 | 1·65 | 1·50 | 1·39 | 1·21 | — | — | — | 1·15 | — | — | — | — |
| 24 Stdn. | — | — | — | 1·51 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 33.

Innere Reibung der $^1/_{64}$-norm. *NaOH*-Gelatinelösung.

| Die Messnng der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Kochens vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·17 | 0·25 | 0·33 | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 5·0 | 6·0 | 8·0 | 9·0 | 10·0 |
| nach 5 Min. | 3·07 | 2·49 | 2·20 | 2·10 | 1·74 | 1·54 | 1·43 | 1·37 | — | 1·33 | 1·31 | 1·26 | 1·26 | — |
| 30 „ | 3·14 | 2·49 | 2·01 | 2·09 | 1·73 | 1·53 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 60 „ | 3·19 | 2·50 | 2·00 | 2·05 | 1·72 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 24 Stdn. | 3·23 | 2·51 | 1·96 | 1·98 | 1·69 | 1·50 | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabelle 34.

Innere Reibung der reinen wässrigen Gelatinelösung.

| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° | Dauer des Kochens vor der Beobachtung in Stunden | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·08 | 0·07 | 0·25 | 0·33 | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 3·0 | 5·0 | 6·0 | 10·0 | 18·0 | 20·0 |
| nach 5 Min. | 2·31 | — | — | — | 2·11 | 1·83 | — | — | 1·55 | — | 1·42 | 1·34 | 1·26 | 1·25 |
| 30 „ | 2·91 | — | — | — | 2·20 | 1·90 | — | — | 1·57 | — | 1·42 | 1·33 | 1·25 | 1·24 |
| 60 „ | 3·54 | — | — | — | 2·40 | 1·97 | — | — | 1·57 | — | 1·42 | 1·34 | — | 1·25 |
| 24 Stdn. | ∞ | — | — | — | 10·07 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

**1. Einfluss auf die „Verseifungsgeschwindigkeit".**

Die Kurven der Gelatinelösungen mit $H'$- oder $OH'$-Ionen liegen fast durchgängig höher als die Kurve der reinen Gelatine, aber nicht mehr annähernd parallel zu derselben, wie es bei den „Verseifungskurven" der Salzgelatinen der Fall war. Die „Verseifungsgeschwindig-

keit" einer wässrigen Gelatinelösung wird demnach durch Säuren und Basen wesentlich beeinflusst, und zwar wird dieselbe erhöht.

Die „Verseifungsgeschwindigkeit" wird um so grösser, je höher die angewandte Konzentration von Säure oder Base ist.

Berechnet man wie früher die Geschwindigkeitskonstante $k$ für die verschiedenen Konzentrationen aus der Formel:

$$\frac{dR}{dt} = k(R - R_e),$$

so ergeben sich folgende Werte:

| | | |
|---|---|---|
| für die Gelatinelösung ohne Zusatz | | $k.m = 0{\cdot}15$, |
| „ „ | $^1/_{1024}$-norm. *HCl*-Gelatinelösung | $k.m = 0{\cdot}23$, |
| „ „ | $^1/_{1024}$-norm. *NaOH*-Gelatinelösung | $k.m = 0{\cdot}24$, |
| „ „ | $^1/_{64}$-norm. *HCl*-Gelatinelösung | $k.m = 0{\cdot}53$, |
| „ „ | $^1/_{64}$-norm. *NaOH*-Gelatinelösung | $k.m = 0{\cdot}46$. |

Ich habe untersucht, ob der „Verseifungsvorgang" durch $H'$- oder $OH'$-Ionen auf eine Änderung des $H'$- oder $OH'$-Titers der betreffenden Gelatinelösung zurückzuführen ist. Es ergab sich aber weder eine Abnahme, noch Zunahme des Säure- oder Basentiters, so dass also der hier vorliegende Vorgang wahrscheinlich ein rein katalytischer ist.

Die Endprodukte werden aber wohl verschieden sein, denn:

a. eine mit Wasser oder Salzlösung bis zu einem Endwert verseifte Gelatine wird durch $OH'$-, resp. $H'$-Ionen noch weiter verseift (die innere Reibung sinkt unter den Endwert für Wasser-, bezw. Salzgelatine), und

b. sind die Endwerte für Gelatinelösung, die einmal mit $OH'$-, das andere Mal mit $H'$-Ionen verseift wurde, verschieden.

Die unter b. gegebene Erscheinung lässt sich nicht etwa durch die spezifische Wirkung der $H'$- oder $OH'$-Ionen erklären, denn ein nachträglicher Zusatz von $H'$- oder $OH'$-Ionen zu einer mehr oder weniger verseiften Gelatinelösung erniedrigt die innere Reibung der betreffenden Lösung.

### 2. Der spezifische Einfluss von H'- und OH'-Ionen auf die innere Reibung.

Bereits unter 1. wurde erwähnt, dass die Kurven der Gelatinelösungen mit Zusätzen von Säure oder Base zum Teil höher als die Kurve der reinen Gelatine liegen. Die „Anfangswerte" werden zum Teil erhöht, teilweise nicht verändert und zum Teil erniedrigt.

Untersucht man diesen Einfluss von Säure und Base auf die „An-

fangswerte“ näher, indem man die Reibungskoeffizienten von Gelatinelösungen gleicher Konzentrationen aber mit wachsendem Gehalte einmal an Säure, zum andern Male an Base bestimmt, so erhält man folgendes Kurvenbild (vergl. Fig. 6). Auf der $x$-Achse sind die Konzentrationen von Säure und Base und auf der $y$-Achse die zugehörigen gemessenen „Anfangswerte“ der innern Reibung aufgetragen.

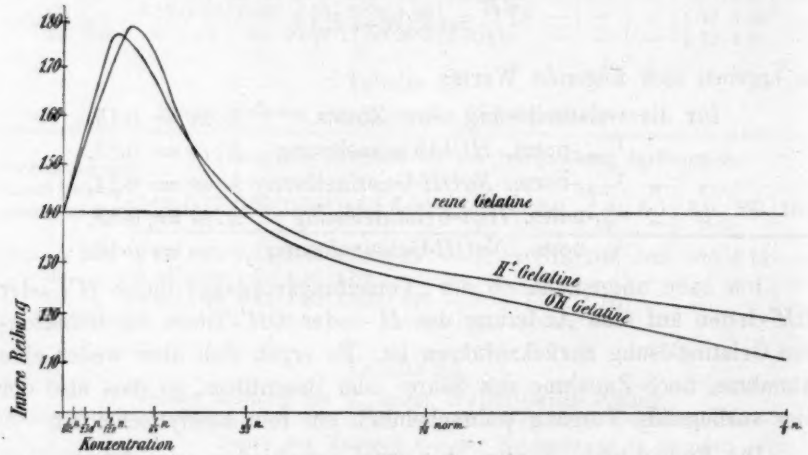



Fig. 6.

Setzt man der zur Untersuchung kommenden Gelatinelösung ganz geringe Mengen von $H'$- oder $OH'$-Ionen zu, so nimmt der „Anfangswert“ der innern Reibung sehr schnell zu, die Kurven erreichen ein Maximum; vergrössert man die Säure-, resp. Basekonzentration, so nimmt die innere Reibung der Lösung wieder ab bis zu einem Wert der reinen Gelatine. Vergrössert man die Konzentration noch mehr, so gehen die „Anfangswerte“ der innern Reibung unter den der reinen Gelatinelösung. Im wesentlichen haben die Kurven von $H'$- und $OH'$-Gelatinen denselben Verlauf. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 35 wiedergegeben.

Tabelle 35.

| Konzentration: | $^1/_{512}$-n. | $^1/_{256}$-n. | $^1/_{128}$-n. | $^1/_{64}$-n. | $^1/_{32}$-n. | $^1/_{16}$-n. | $^1/_{8}$-n. | $^1/_{4}$-n. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reibungskoeffizient der | | | | | | | | |
| $H'$-Gelatine | 1·55 | 1·76 | 1·68 | 1·58 | 1·42 | 1·25 | 1·17 | 1·12 |
| $OH'$-Gelatine | 1·52 | 1·60 | 1·79 | 1·62 | 1·38 | 1·25 | 1·10 | 1·10 |

Es muss dabei wohl beachtet werden, dass der Abfall der Kurven mit wachsender Konzentration von Säure oder Base wesentlich durch die höhere „Verseifungsgeschwindigkeit“ bedingt wird. Denn wenn ich dieselbe Gelatinelösung einmal mit $^1/_{64}$-norm. Säure fünf Minuten lang

erhitze und das andere Mal mit $^1/_{16}$-norm. Säure ebenfalls fünf Minuten lang, so wird nach Abschnitt V, 1. die Gelatinelösung mit $^1/_{16}$-norm. Säure in derselben Zeit weiter verseift sein als mit $^1/_{64}$-norm. Säure, muss also auch eine geringere innere Reibung zeigen.

### 3. Einfluss der $H'$- und $OH'$-Ionen auf das Erstarrungsvermögen.

Es hat sich auch hier herausgestellt, dass Gelatinelösungen mit Zusätzen von Säuren oder Basen binnen 24 Stunden bei 25·0° noch erstarren, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} > 0{\cdot}0095$ ist, dass sie aber unter denselben Bedingungen flüssig bleiben, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} < 0{\cdot}0075$ ist.

Tabelle 36.

Innere Reibung der $H'$-Gelatinelösung.

| Konzentration: | $^1/_{512}$-n. | $^1/_{256}$-n. | $^1/_{128}$-n. | $^1/_{64}$-n. | $^1/_{32}$-n. | $^1/_{16}$-n. | $^1/_8$-n. | $^1/_4$-n. | Reine Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° nach 5 Min. | 1·55 | 1·76 | 1·68 | 1·58 | 1·42 | 1·25 | 1·17 | 1·12 | 1·46 |
| 30 „ | 1·60 | 1·80 | 1·68 | 1·59 | 1·42 | 1·25 | 1·17 | 1·12 | 1·52 |
| 60 „ | 1·64 | 1·84 | 1·70 | 1·59 | 1·42 | 1·24 | 1·18 | 1·12 | 1·54 |
| 24 Stdn. | 2·13 | 2·05 | 1·76 | 1·62 | 1·44 | 1·25 | 1·17 | 1·12 | 5·46 |

Tabelle 37.

Innere Reibung der $OH'$-Gelatinelösung.

| Konzentration: | $^1/_{512}$-n. | $^1/_{256}$-n. | $^1/_{128}$-n. | $^1/_{64}$-n. | $^1/_{32}$-n. | $^1/_{16}$-n. | $^1/_8$-n. | $^1/_4$-n. | Reine Gel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Die Messung der innern Reibung geschah bei 25·0° nach 5 Min. | 1·52 | 1·60 | 1·79 | 1·62 | 1·38 | 1·25 | 1·10 | 1·10 | 1·46 |
| 30 „ | 1·63 | 1·64 | 1·77 | 1·62 | 1·37 | 1·23 | 1·11 | 1·11 | 1·52 |
| 60 „ | 1·75 | 1·77 | 1·78 | 1·62 | 1·37 | 1·25 | 1·10 | 1·11 | 1·54 |
| 24 Stdn. | 9·51 | 3·67 | 1·76 | 1·54 | 1·24 | 1·15 | 1·11 | 1·10 | 5·46 |

Betrachten wir die gegebenen Tabellen 36 und 37 darauf hin, in welcher Richtung das Erstarrungsvermögen einer Gelatinelösung durch Zusatz von Säure oder Base beeinflusst wird, so stellt sich heraus, dass die Beeinflussung im allgemeinen eine Verringerung der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Werte bedeutet, wie es im vierten Abschnitt für Chloride und Nitrate konstatiert wurde, nur hier in erheblich stärkerm Masse.

Bei ganz geringen Konzentrationen von $H'$- oder $OH'$-Ionen wird der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert zunächst garnicht oder nur um einen sehr geringen Betrag kleiner gegenüber dem der reinen Gelatine; bei steigender Konzentration wird der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert gleich Null, bleibt für Säuregelatine weiter Null, nimmt aber für Basegelatine einen (wenn auch sehr kleinen) negativen Wert an, d. h. die innere Reibung eines Basegels nimmt bei

konstanter Temperatur im Laufe der Zeit etwas ab. Es macht sich also bei 25° eine weitere „Verseifung“ geltend.

Eine Ausnahme bilden zwei Konzentrationen bei Basezusatz ($^1/_{512}$- und $^1/_{256}$-norm. $OH'$), wo der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert erhöht wird, das Erstarrungsvermögen also günstig beeinflusst wird.

Im Verlauf einer Verseifungsreihe irgend welcher Konzentration von Säure oder Base nimmt der $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert stets schneller ab, als bei reiner Gelatinelösung, da die „Verseifungsgeschwindigkeit“ durch Zusatz von $H'$- oder $OH'$-Ionen erhöht wird. Vom Einfluss der $Cl'$-, resp. $Na'$-Ionen kann hier abgesehen werden, da der der $H'$- und $OH'$-Ionen ganz erheblich überwiegt.

## VI. Zusammenfassung.

In kurzer Zusammenfassung ist das Resultat vorliegender Arbeit folgendes:

1. Die innere Reibung einer Gelatinelösung ist ein Charakteristikum für den jeweiligen Zustand derselben.

2. Die innere Reibung einer gegebenen Gelatinelösung ist bei gegebener Temperatur keine Konstante, sondern abhängig von der chemischen Vorgeschichte der betreffenden Gelatinelösung.

3. In der „chemischen und thermischen Vorgeschichte“ einer gegebenen Gelatinelösung lassen sich streng zweierlei Vorgänge unterscheiden, ein nicht umkehrbarer Prozess oder „Verseifung“ neben dem reversiblen Prozesse der „Gel-Solumwandlung“. Beide Prozesse lagern sich übereinander (ein Analogon dazu im Glas).

4. Der umkehrbare Prozess der Gel-Solumwandlung wird durch Temperaturerhöhung zu Gunsten des Sols (Verminderung der innern Reibung) und durch Temperaturerniedrigung zu Gunsten des Gels (Erhöhung der innern Reibung) beeinflusst.

5. Die Einstellung des Gleichgewichts Gel $\rightleftarrows$ Sol erfolgt nicht momentan, jedenfalls viel langsamer als die Temperatureinstellung; durch Erhitzen treten Nachwirkungserscheinungen auf (eine Abnahme der innern Reibung ist zu beachten).

6. Der nichtumkehrbare Prozess der dauernden Änderung der Gelatine ist einer Umwandlung („Verseifung“) zuzuschreiben, deren Geschwindigkeit abhängig ist von der Temperatur (dem Grade der vorgenommenen Erhitzung), der Konzentration der Gelatinelösung und von chemischen Zusätzen.

7. Der zeitliche Verlauf der „Verseifung“ der Gelatine lässt sich durch eine logarithmische Funktion ausdrücken.

8. Die Temperaturerhöhung übt einen stark fördernden Einfluss auf die „Verseifung“ von Gelatine aus.

9. Die zeitliche Änderung der innern Reibung einer (erhitzt gewesenen) Gelatinelösung bei konstanter Temperatur ist, sofern die „Verseifung“ bei dieser Temperatur verschwindend klein ist, ein Mass für das Erstarrungsvermögen derselben: eine Gelatinelösung wird innerhalb 24 Stunden erstarren, wenn ihr $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-Wert grösser als 0·0095 ist, sie bleibt aber in dieser Zeit flüssig, wenn $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ kleiner als 0·0075 ist.

10. Neutralsalze, Basen und Säuren wirken auf den umkehrbaren Prozess der Gel-Solumwandlung, und zwar Sulfate gelbildend (das Erstarrungsvermögen erhöhend), Chloride, Nitrate, Basen und Säuren aber solbildend (das Erstarrungsvermögen erniedrigend).

11. Im allgemeinen übertrifft die Wirkung des Anions die des Kations auf das Erstarrungsvermögen einer Gelatinelösung.

12. Basen und Säuren wirken auch auf den irreversiblen „Verseifungsprozess“, indem sie die Geschwindigkeit derselben erhöhen.

13. Die gelbildenden Salze erniedrigen die Quellbarbeit von Gelatine, die solbildenden Salze sind der Quellung förderlich.

14. Von der Gelbildung der Gelatine ist die Fällung derselben durch Salze zu unterscheiden.

## VII. Ein Beitrag zur Thermodynamik der Quellung.

Im folgenden Abschnitte sollen einige von der vorstehenden Arbeit unabhängige Untersuchungen mitgeteilt werden, die bis jetzt noch nicht abgeschlossen sind, wegen ihrer voraussichtlichen interessanten Resultate aber wohl der Erwähnung wert sind.

Es handelt sich um eine bis jetzt nicht aufgeklärte Erscheinung bei der Quellung der Gelatine, die im scheinbaren Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz steht. Die Quellung ist ein Vorgang der freiwillig verläuft unter Freiwerdung von Arbeit, die gleich dem Arbeitsaufwand ist, der gebraucht wird, um das von der quellbaren Substanz aufgenommene Wasser aus derselben umkehrbar wieder zu entfernen. Die gesamte Quellungsarbeit lässt sich auf thermodynamischem Wege aus dem Kreisprozess beim Aufquellen und Trocknen einer quellbaren Substanz arbeiten.

Sie liesse sich berechnen aus der Abhängigkeit des Quellungdrucks,

des Dampfdrucks, des Gefrierpunkts von der „Konzentration“ (besser: Zusammensetzung) der Gelatinelösung. Auch die Verteilung von Wasser zwischen Gelatine und einem andern Lösungsmittel könnte für die Berechnung der maximalen Arbeit dienen. Zwischen dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit und der Quellungswärme müssten die bekannten einfachen Beziehungen bestehen.

Kurz wir hätten einen Kreis von untereinander im engsten Zusammenhange stehenden Erscheinungen, der den van't Hoffschen Beziehungen in jeder Weise an die Seite zu stellen ist, mit dem allerdings wesentlichen Unterschiede, dass es sich hier nicht um Arbeit durch Volumenänderung, sondern um Oberflächenarbeit handeln wird; denn nach allem, was man von der Struktur der Kolloide weiss (vergl. Bütschli, van Bemmelen u. a.), handelt es sich bei der Quellung um Veränderungen der Oberflächeneigenschaft, nicht aber um Volumenverdünnungen.

Aus diesem letzten Grunde haben übrigens alle „Molekulargewichtsbestimmungen“ an Kolloiden einen nur bedingten Wert, denn unter äquimolekularen Mengen versteht man bekanntlich solche Mengen verschiedener Stoffe, die bei prozentisch gleicher **Volumenausdehnung** gleiche absolute Beträge von Arbeit leisten oder erfordern.

Die Voraussetzung zur Anwendung der Energetiksätze auf die Quellung ist natürlich die, dass wir es mit Gleichgewichten zu tun haben.

Lässt man eine Gelatineplatte (oder ein flüssig gewesenes und wieder erstarrtes Stück Gelatine) in Wasser von bestimmter Temperatur quellen und bestimmt nach gewissen Zeitabschnitten die durch die Quellung bedingte Wasseraufnahme, so konstatiert man, dass der Zuwachs an Quellungswasser anfangs sehr rasch, allmählich immer langsamer und langsamer vor sich geht, bis man nach einer bestimmten Zeit keine Gewichtszunahme der quellenden Substanz mehr nachweisen kann. Man sagt, das „Quellungsmaximum“ für die betreffende Temperatur ist erreicht.

Beim „Quellungsmaximum“ sind die Bedingungen für das Gleichgewicht: Gelatine—Wasser gegeben, das Potential des Wassers hat in allen Teilen der Gelatineplatte denselben Wert wie in der sie umgebenden Flüssigkeit.

Wieviel Wasser eine Gelatineplatte aufzunehmen im stande ist, zeigt das Beispiel auf Seite 111.

Das hier konstatierte „Quellungsmaximum“ entspricht in der Tat einem Maximum. Berechnet man die Quellungsgeschwindigkeit als logarithmische Funktion, so dass die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional ist der Differenz zwischen der bereits durch die

Beispiel:

Gewicht der Gelatineplatte: 0·801 g.
„ „ „ ohne Wassergehalt: 0·679 g.

| Dauer der Quellung | Wassergehalt der Gelatineplatte in g | Wassergehalt der Gelatineplatte in % |
|---|---|---|
| 5 Min. | 2·282 | 336·1 |
| 10 „ | 2·934 | 432·1 |
| 20 „ | 3·669 | 540·3 |
| 30 „ | 4·072 | 599·7 |
| 40 „ | 4·300 | 633·3 |
| 50 „ | 4·415 | 650·2 |
| 60 „ | 4·506 | 663·6 |
| 2 Stunden | 4·941 | 727·7 |
| 24 „ | 6·911 | 1018·0 |
| 48 „ | 7·734 | 1139·0 |

quellende Substanz aufgenommenen Wassermenge, so ersieht man alsbald aus den sich ergebenden Konstanten, dass die durch die Quellung verursachte und mit ihr stetig fortschreitende Dickenzunahme der quellenden Substanz insofern mit berücksichtigt werden muss, als sich die Quellungsgeschwindigkeit zu ihr umgekehrt proportional verhält. Da sich demnach die quellende Substanz von aussen nach innen in jedem Augenblick der Quellung in allen Stadien der Quellung befindet, insofern die äusserste Schicht bereits den grössten Quellungsgrad erreicht hat, während die innerste Schicht sich dagegen im Minimum der Quellung befindet, so wird dieser die Dickenzunahme betreffende Faktor sich demnach darstellen als Produkt aus dem mittlern Wassergehalte der Gelatineplatte und der gesamten in jedem Momente aufgenommenen Wassermenge. Die für die Quellungsgeschwindigkeit aufgestellte Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

geht unter Berücksichtigung dieser Überlegung in die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{a-x}{w.x}$$

über. In diesen Gleichungen bedeutet $a$ die grösste Menge Wasser, welche von der Gelatineplatte überhaupt aufgenommen werden kann, $x$ die Wassermenge, die in jedem Momente aufgenommen worden ist, $w$ den mittlern Wassergehalt der Gelatine in jedem Momente und $k$ eine Konstante, die von der Natur der quellenden Substanz abhängig ist.

Bringt man nun die mit Wasser im Gleichgewichtszustande befindliche Gelatineplatte in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum von derselben Temperatur, so steht zu erwarten, dass keine Änderung der

Gelatineplatte eintritt, sie muss sich auch mit gesättigtem Wasserdampfe im Gleichgewicht befinden. Dem ist aber nicht so. Es hat sich experimentell ergeben, dass die Gelatineplatte erhebliche Gewichtsänderungen zeigt, sie gibt Wasser ab, es tritt im Wasserdampf Entquellung ein.

Gewicht der gequollenen Gelatineplatte: 5·092 g.
„ „ trockenen „ 0·433 g.

| nach Tagen | Wasserabnahme der Gelatineplatte in g | in % |
|---|---|---|
| 1 | 0·259 | 6·29 |
| 2 | 0·337 | 7·82 |
| 3 | 0·383 | 8·87 |
| 4 | 0·418 | 9·68 |
| 5 | 0·929 | 21·50 |
| 7 | 1·313 | 30·45 |
| 9 | 1·972 | 45·63 |
| 11 | 2·571 | 59·48 |
| 14 | 3·175 | 73·46 |

Ganz dieselbe Erscheinung zeigten auch Gelatineplatten, die nur kurze Zeit in Wasser gequollen waren, also das „Quellungsmaximum" noch nicht erreicht hatten.

Eine gequollene Agar-Agarplatte wog 1·2355 g. Sie wurde über Wasser im Wasserdampf gesättigten Raume aufgehängt und nach einigen Tagen wieder gewogen. Sie hatte:

| | | |
|---|---|---|
| nach 24 Stunden | 0·006 g | Wasser |
| 48 „ | 0·024 g | „ |
| 72 „ | 0·041 g | „ |

verloren.

Filtrierpapier verhielt sich dagegen umgekehrt. Ein gequollenes Stück Filtrierpapier von 3·243 g Gewicht zeigte im mit Wasserdampf gesättigten Raume eine Gewichtszunahme:

| | |
|---|---|
| nach 24 Stunden | 0·012 g |
| 48 „ | 0·035 g |
| 72 „ | 0·072 g |

In anderer Weise lässt sich die eben erwähnte Erscheinung zeigen, wenn man eine trocknen Gelatineplatte quellen lässt im mit Wasserdampf gesättigten Raume. Sie zeigt schon äusserlich ein ganz anderes Aussehen als eine in Wasser gequollene Gelatine; dabei nimmt ihr Gewicht nicht annähernd in dem Masse zu als bei Wasserquellung.

Gewicht der trockenen Gelatineplatte: 0·904 g.

| nach Tagen | Zunahme des Wassergehaltes der Gelatineplatte g | in % |
|---|---|---|
| 1 | 0·154 | 17·08 |
| 2 | 0·218 | 24·10 |

| nach Tagen | g | % |
|---|---|---|
| 3 | 0·277 | 30·69 |
| 4 | 0·294 | 32·56 |
| 5 | 0·347 | 36·21 |
| 7 | 0·357 | 39·52 |
| 8 | 0·366 | 40·52 |
| 15 | 0·372 | 41·18 |
| 17 | 0·368 | 40·74 |
| 18 | 0·369 | 40·80 |
| 20 | 0·374 | 41·41 |

Hat die Platte endlich mit Wasserdampf das Gleichgewicht erreicht und wird darauf in Wasser gebracht, so quillt sie noch bedeutend auf. So zeigte diese Platte, die nach 20 Tagen im Wasserdampf keine Gewichtszunahme mehr konstatieren liess, in Wasser gebracht, eine Gewichtszunahme:

| | |
|---|---|
| nach 15 Min. | von 2·909 g |
| 30 „ | 4·365 g |
| 45 „ | 5·023 g |
| 60 „ | 5·628 g |

Das „Quellungsmaximum" im Wasser ist ganz erheblich von dem im Wasserdampf verschieden.

Beide Versuche lassen sich natürlich auch an einer Platte vereinigen, die zum Teil in Wasser taucht, zum andern sich im Wasserdampf befindet; die Grenze zwischen Wasserquellung und Dampfquellung ist eine äusserst scharfe.

Offenbar ist der Dampfdruck der in Wasser gequollenen Gelatine ein anderer als der Dampfdruck des Wassers, und zwar zeigt die gequollene Gelatineplatte einen höhern Dampfdruck als das Wasser, da von ihr Wasser wegdestilliert. Erniedrigt man den Dampfdruck der Gelatineplatte künstlich dadurch, dass man sie nicht in reinem Wasser, sondern in einer Salzlösung aufquellen lässt, und bringt sie dann in den Wasserdampfraum über reines Wasser, so kann bei genügend grosser Konzentration der Salzlösung sogar eine Gewichtszunahme der Gelatineplatte im Dampfraum stattfinden. Eine $^1/_{100\,000}$-norm. Sulfatlösung hatte den Dampfdruck der gequollenen Gelatineplatte bereits so erniedrigt, dass eine Gewichtszunahme konstatiert wurde:

| | |
|---|---|
| nach 24 Stunden | 1·318 g |
| 48 „ | 1·341 g |
| 72 „ | 1·351 g |

Bei einer $^1/_{1\,000\,000}$-norm. Sulfatlösung trat noch deutlich Entquellung auf:

| | |
|---|---|
| nach 24 Stunden | 1·210 g |
| 48 „ | 1·107 g |
| 72 „ | 0·814 g |

Aus diesen letzten Versuchen geht hervor, dass ganz geringen Änderungen des Dampfdrucks der gequollenen Gelatineplatte sehr beträchtliche Änderungen des Quellungszustandes derselben entsprechen. Es wäre hier ein sehr empfindliches Mittel gegeben, um geringe Dampfdruckunterschiede zu messen.

Es wurden ferner Versuche angestellt, die zeigen sollten, ob der auffällige Quellungsrückgang im Wasserdampf, weil das Potential des Wasserdampfs von seinem Schwereniveau abhängt, sich nicht nur als eine Schwerewirkung auffassen liesse, indem das flüssige Wasser in den Maschen des Gelatineschwammes nach unten sinkt.

Zu diesem Zwecke wurde ein in Wasser aufgequollener Gelatinecylinder als Pfropfen in eine umgekehrte bodenlose Flasche gebracht, die auf einem Dreifuss in einer mit Wasser gefüllten Kristallisierschale stand und mit Wasser gefüllt wurde[1]). Über die Flasche wurde zur Erhaltung eines mit Wasserdampf gesättigten Raumes ein grosses Becherglas gestülpt, das seinen Stand in der Kristallisierschale hatte und mit feuchtem Fliesspapier ausgekleidet war. Mit einer Spur Quecksilberjodid wurde die Gelatine haltbar für lange Zeit gemacht. Es wurde nun beobachtet, ob an dem untern Ende des Gelatinepfropfens Tropfenabscheidung stattfinden würde, doch führte der Versuch zu keinem Resultat, obwohl er über vier Monate stehen blieb.

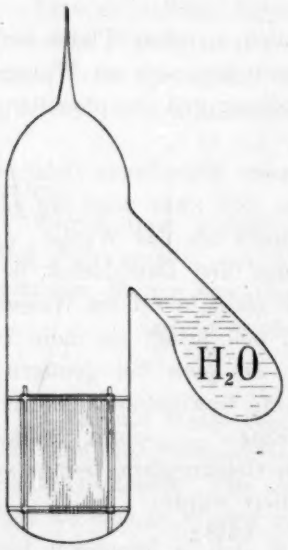


Fig. 7.

Ebenso ergebnislos verlief ein anderer in derselben Richtung angestellter Versuch. Es wurde ein aufgequollener Gelatinecylinder in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufgehängt und nun beobachtet, ob nicht am untern Ende des Cylinders Tropfenabscheidung oder Aufquellung und am obern Ende Schrumpfung erfolgen würde.

Weiter liess ich mir röhrenförmige Gefässe bauen, mit einem seitlich angesetzten kleinern Gefässe (Fig. 7). In das Hauptgefäss wurde die Gelatineplatte, befestigt auf einem Glasrahmen, eingebracht, das Nebengefäss mit Wasser gefüllt, das Ganze luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Ich halte nun das Wasser über der Gelatine für gewöhn-

[1]) Nach freundlicher Angabe des Herrn Prof. Abegg in Breslau.

lich, durch seitliches Neigen konnte ich Wasser unter die Gelatine in das Hauptgefäss bringen, durch weiteres Neigen schliesslich die Gelatine ganz unter Wasser setzen und endlich das Wasser in das Nebengefäss zurückfliessen lassen. Durch diese Anordnung war es möglich, die Gelatineplatte erst in Wasserdampf, dann zur Hälfte in Wasser und endlich ganz in Wasser quellen zu lassen, und schliesslich den Quellungsrückgang in Wasserdampf nach Zurückgiessen des Wassers in das Nebengefäss qualitativ zu beobachten, und zwar war das Niveau des Wassers hier höher als das der Gelatine. Doch führte auch dieser Versuch zu keinem entscheidenden Ergebnis.

Qualitativ wurde durch Bestimmung der Steighöhe in Kapillaren nach der Anordnung von Röntgen und Schneider[1]) festgestellt, dass die Oberflächenspannung einer verdünnten Gelatinelösung gegen Luft geringer ist als die Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft. Von Quincke[2]) sind derartige Messungen quantitativ vorgenommen worden.

| | | Oberflächenspannung der Grenzfläche mit | | |
|---|---|---|---|---|
| von | | spez. Gew. | Luft | Wasser |
| Wasser | | 1·0000 | 8·253 | 0 |
| Gelatine | (sehr verdünnt) | 1·0000 | 7·277 | 0 |
| Agar-Agar | „ „ | 1·0000 | 7·842 | 0 |
| Hausenblase | „ „ | 1·0000 | 6·790 | 0 |

In der Literatur habe ich nur eine Stelle gefunden, wo auf den Unterschied der Quellung in Wasser einerseits und in Wasserdampf anderseits hingewiesen wird. Volbehr schreibt in seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser" (Kiel 1896): „Es ist nicht notwendig, dass alles von einem gequollenen Körper aufgenommene Wasser von den Micellen angezogen wird, sondern es können sehr wohl mit Wasser gefüllte Räume zwischen den Micellen sich befinden, welche nicht in dem Bereiche ihrer Anziehungskraft von Wasser zu Substanz herbeizuführen. Natürlich ist diese Quantität viel geringer als die, welche ein quellender Körper überhaupt aufzunehmen vermag." Doch löst Volbehr durch diese Darstellung auch nicht den scheinbaren Widerspruch der konstatierten Tatsache zum zweiten Hauptsatz.

Es ist wohl mit aller Wahrscheinlichkeit vorauszusagen, dass der zweite Hauptsatz auch im vorliegenden Falle Geltung hat, weshalb ich immer nur von einem scheinbaren Widerspruch redete. Entweder liegen noch irgend welche experimentelle Fehler vor, sei es, dass der

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 263.

[2]) Über periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen: Wied. Ann. **35**, 580 (1888).

Dampfraum wirklich nicht gesättigt war, oder sei es, dass die Temperatur nicht konstant war, obwohl ich gerade das Hauptgewicht auf Beobachtung dieser Faktoren legte, oder es besteht überhaupt kein Gleichgewichtszustand zwischen der quellenden Substanz einerseits und dem Wasser, resp. Wasserdampf anderseits.

Gegen die Annahme, dass eine Fälschung durch irgend welche einseitig verlaufende Vorgänge vorliegt, spricht die Tatsache, dass sich die Erscheinungen beliebig häufig wiederholen lassen. Man muss eine Erklärung der scheinbaren Anomalie in dem Umstand suchen, dass bei der Berechnung der Arbeitswerte eines umkehrbaren Vorgangs die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang verläuft, eine wesentliche Rolle spielt. Denkt man an das von Maxwell, Gibbs, Le Chatelier und van't Hoff aufgestellte Prinzip von der Gegenwirkung eines Systems gegen zwangsweise Änderung, und erinnert sich namentlich des von Gibbs besprochenen Satzes, dass frisch verkleinerte Oberflächen eine geringere, und frisch gedehnte Oberflächen eine grössere Oberflächenspannung als im Gleichgewichtszustande aufweisen, so kann man sich wohl ein qualitatives Bild der anscheinend rätselhaften Erscheinung machen.

Um dies etwas zu illustrieren, soll an einem konkreten Beispiele gezeigt werden, dass man im scheinbaren Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz auf isothermem und reversiblem Wege von demselben Anfangszustande zu äusserlich demselben Endzustande kommen kann unter Gewinnung verschiedener Arbeitsbeträge. Denken wir uns einen Cylinder, in dem sich ein beweglicher Stempel befindet, um die Volumen- und Druckverhältnisse des in dem Cylinder befindlichen Wasserdampfes beliebig verändern zu können. Der Cylinder steht durch eine Kapillare von unendlich kleinem Durchmesser mit einem bis zur Kapillare mit Wasser gefüllten Wasserbehälter in Verbindung. Der ganze Apparat befindet sich in einem Thermostaten, so dass alle Vorgänge isotherm verlaufen können. Nimmt der Wasserdampf zunächst das Volumen $v_1$ ein, und heben wir den Stempel um das Volumen $v$, wozu unendlich im Quadrat lange Zeit gebraucht wird, so ist die gewonnene Arbeit gleich $p.v$, wo $p$ den Druck des gesättigten Dampfes bezeichnet. Wird dagegen der Stempel nur so langsam emporgehoben, dass wohl im Cylinder Temperatur und Druck sich jeden Augenblick im Gleichgewicht befinden, nicht aber eine merkliche Menge Wasserdampf aus dem Wasserreservoir durch die Kapillare nachverdampfen kann (dazu ist die Zeit zu kurz), so wird bei derselben Ausdehnung um $v$ im Gegensatz zu vorhin die Arbeit $v_1 p \ln \frac{v_1 + v}{v_1}$ geleistet, und zwar praktisch reversibel.

Obwohl also das System äusserlich wieder im selben Zustande ist (der Stempel nimmt genau denselben Endzustand ein), so ist doch in Wirklichkeit das System nicht im definitiven Gleichgewicht, die Arbeitsbeträge sind verschieden.

Auf unsern Fall angewendet, würden sich die Verhältnisse dementsprechend so stellen, dass die Gelatine bei ihrer ausserordentlich grossen innern Reibung relativ leicht Nachwirkungen bezüglich der Oberflächenspannung zeigt; es wäre dann zum raschen Herausziehen der gequollenen Gelatine (entsprechend der raschen Dilatation) aus dem Wasser eine grössere Arbeit aufgewendet worden, als zum unendlich langsamen Herausziehen der Gelatine (entsprechend der langsamen Dilatation) erforderlich wäre, und dieses Plus von Arbeit erscheint dann als Ursache für die Wasserabgabe der Gelatine im Dampfraum[1]).

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von Mai 1901 bis September 1902 im Physikalisch-chemischen Institute der Universität zu Leipzig.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, spreche ich für seine Anregung und Unterstützung während der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

Ebenso drängt es mich, Herrn Privatdozenten Dr. R. Luther, unter dessen spezieller Leitung ich arbeitete, meinen wärmsten Dank zu sagen für seine gern und oft erteilten Ratschläge und die tatkräftige Unterstützung, die er mir bei jeder Gelegenheit, namentlich aber, als es sich um Klärung und Sichtung des gefundenen Materials handelte, aufs freundlichste und zuvorkommendste stets gewährte. Auch Herrn Prof. Dr. R. Abegg an der Universität Breslau möchte ich an dieser Stelle für das Interesse, das er dem Fortgang meiner Arbeit jederzeit dargebracht hat, meinen Dank aussprechen.

[1]) Von einer andern Seite versuchte ich dann, an die Lösung des vorliegenden Problems heranzutreten, indem ich versuchte, die Quellungsdrucke von Gelatine verschiedener Konzentration direkt zu messen. Doch stiess ich hier wieder auf experimentell so erhebliche Schwierigkeiten, dass es mir in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich war, die Quellungsdrucke in dem Masse genau zu bestimmen, dass sie sich untereinander mit Erfolg vergleichen und einigermassen reproduzieren liessen. Im Gegensatz zu Reinke, der in seiner Arbeit: „Untersuchungen über die Quellung einiger vegetabilischer Substanzen" (Hansteins Botan. Abhandl. 4. Bd. 1876), die Quellungsdrucke mit dem von ihm konstruierten Ödometer misst, liess ich die Gelatine in porösen Tonzellen und später in mit porösen Tonplatten abgeschlossenen Glasglocken quellen und suchte den Druck zu bestimmen, indem ich den Quellungsdruck mit Hilfe eines Manometers äquilibrierte.

Leipzig, im Februar 1903.

# Referate.

**1. Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden** von Ludwig Sproesser (Dissert. Dresden 1901). Die Hauptaufgabe dieser umfangreichen Abhandlung bestand darin, die den Verschleiss der Elektrodenkohlen bedingenden chemischen Vorgänge zu untersuchen. Verf. fand, dass die Kohle oxydiert wird, und zwar hauptsächlich zu $CO_2$, ferner gibt sie in Ausnahmefällen chlorhaltige Produkte. Mit steigender Temperatur nimmt diese $CO_2$-Bildung zu, durch Erhöhung der Stromdichte wird sie vermindert. *K. Drucker.*

---

**2. Die Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in Wasser im sichtbaren Spektrum** von L. H. Siertsema (Arch. néerl. [2] **6**, 825—833 und Mitteilungen Phys. Inst. Leiden, Nr. 73. 1901). Verf. hat für die Fraunhoferschen Linien *C*, *D* etc. folgende auf *E* bezogene Werte der Drehungskonstanten gefunden, deren Fehlerhaftigkeit 1% meist nicht erreicht:

| *C* | *D* | *E* | *F* | *G* |
|---|---|---|---|---|
| 0·615 | 0·786 | 1·000 | 1·118 | 1·544 |

*K. Drucker.*

---

**3. Über das Leuchten der Gase** von A. von Hemptinne (Bull. Acad. Belg. [3] **37**, 22—43. 1899). Verf. liess ein partiell evakuiertes Glasrohr durch eine Teslaentladung zum Leuchten bringen und veränderte das umgebende Dielektrikum bis zum Verschwinden der Luminiszenz. Von den mit Hilfe dieses Index untersuchten Beziehungen der massgebenden Faktoren zu einander sei die des Luftdrucks $p$ im Rohr zum Konzentrationsgrade $c$ einer dasselbe umgebenden wässrigen Salpetersäure mitgeteilt. Es fand sich cet. par. $p \,.\, c =$ konst., zwischen $p = 32$ mm und $p = 1{\cdot}5$ mm. Die Formel versagte in der Nähe des Druckes, bei welchem das Rohr in reinem Wasser nicht mehr leuchtete. *K. Drucker.*

---

**4. Einfluss des Magnetismus auf das Leuchten der Gase** von A. von Hemptinne (Bull. Acad. Belg. 1899. Nr. 6). Verf. unterwarf Versuchsanordnungen der vorstehend beschriebenen Art dem Einflusse eines magnetischen Feldes. Dem Physikochemiker dürfte aus den Ergebnissen der Abhandlung folgendes von Interesse sein.

In sehr verdünnte Lösungen (konzentrierte verhinderten das Leuchten gänzlich) von $FeCl_3$, $Co(NO_3)_2$, $NaOH$ von gleicher elektrischer Leitfähigkeit getaucht, zeigt die vom Teslastrom passierte Glasröhre Verschwinden des Leuchteffekts bei gleicher Intensität des magnetischen Feldes.

Enthält die Leuchtröhre Knallgas (unter 5 mm Druck), so tritt Wasserbildung in merklichem Betrage ein, wenn die Röhre sich im magnetischen Felde befindet. (Vgl. hierzu die Abhandlung des Verf. **34**, 675). *K. Drucker.*

---

**5. Dampfspannungen von Ätherchloroformgemischen** von Ph. Kohnstamm und B. M. van Dalfsen (Versl. Amst. Akad. 1901. 167). Die Mitteilung berichtet über die Totaldampfdruckkurve der genannten Gemische bei 33·25°.

*K. Drucker.*

---

**6. Über die Wirkung von Ionen auf den Dampfstrahl und die Grösse der von ihnen mitgeführten Ladungen** von W. Lemme (Diss. Greifswald 1901). Eine der vom Verf. aufgestellten Disputationsthesen lautet: „Die Anwendung der Mathematik auf die Chemie verspricht grosse Erfolge." *K. Drucker.*

---

**7. Messung des Brechungsindex von Platin bei Rotglut** von P. Zeeman (Arch. néerl. [2] **4**, 314—317. 1901). Eine merkliche Änderung des Brechungsindex durch Erhitzen des Platins auf 800° gegen den gewöhnlichen Wert konnte nicht festgestellt werden. *K. Drucker.*

---

**8. Hat der Molekularzustand des Lösungsmittels einen Einfluss auf die durch gelöste Salze hervorgebrachte Dampfdruckdepression?** von J. D. van der Waals (Arch. néerl. [2] 4, 322. 1901. Verf. erweitert die Gleichung:

$$-\frac{d\ln p}{dx} = \frac{1}{1-x}$$

für den Fall, dass der gelöste Stoff ein Elektrolyt und das Lösungsmittel partiell zu Doppelmolekeln associiert ist. Die Molenbrüche gehen dann aus $1-x$, (Lösungsmittel) und $x$ in $1-x-z$ und $x+y$, die Gesamtmolzahl in $1+y-z$ über, wenn $z$ und $y$ die Zahlen der associierten, resp. dissociierten Mole bedeuten.

Zur mathematischen Behandlung bedient sich Verf. der Funktionen:

$$\varphi = -\int p\,dV + f(xyz)$$

und:

$$\zeta = \psi + pV,$$

worin $p$ definiert ist durch:

$$p = M.RT.\frac{1+y-z}{V-b_{xyz}} + \frac{a_{xyz}}{V^2},$$

und gelangt schliesslich zu:

$$-\frac{d\ln p}{dx} = \frac{x}{x-\frac{y}{2}} + \frac{x}{1-x+2z}.$$

Konvergiert $x$ gegen Null, so nähert sich der Differentialquotient dem Werte 2, der auch ohne Berücksichtigung der Association erhalten werden muss, wenn es sich um ideale Lösungen handelt. Eine Autokomplexbildung des flüssigen Lösungsmittels ist also für diesen Grenzwert ohne Bedeutung, was mit dem in der van't Hoffschen Ableitung enthaltenen Satze übereinstimmt, dass das Molargewicht des Lösungsmittels lediglich aus dem Dampfzustande definiert ist.

Im Gegensatze zu diesem theoretischen Ergebnis stehen die Resultate der Abhandlung von Smits (Arch. néerl. [2] **1**, 97. 1897). *K. Drucker.*

---

**9. Zur Frage des Einflusses der Temperatur auf die spezifische Drehung des Zuckers** von Dr. Otto Schönrock (Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zucker-

industrie 51. Heft, 541). Verf. weist die gegen seinen Nachweis (ebenda **50**, 413 1900) der Temperaturempfindlichkeit der Drehung von Wichmann (ebenda 50, 902. 1900) erhobenen Einwände zurück. *K. Drucker.*

---

**10. Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit** von Wilder D. Bancroft (Arch. néerl. [2] 5, 46—48. 1900). Wenn in einem Lösungsmittel $C$ ein Stoff $A$ grössere Löslichkeit hat als in einem andern $D$, so ist sein chemisches Potential bei der gleichen räumlichen Konzentration in $D$ grösser als in $C$. Setzt man nun dieses proportional dem Geschwindigkeitskoeffizienten, mit dem $A$ in der Reaktion $A \rightleftarrows B$ auftritt, und macht die gleiche Annahme für $B$, so folgt daraus, wenn diese Reaktion in $C$ wie in $D$ nach derselben (ersten) Ordnung verläuft, wenn ferner $B$ sich bezüglich der Löslichkeit umgekehrt verhält wie $A$, und wenn man von allen andern Einflüssen des Mediums auf die Geschwindigkeitskoeffizienten abstrahiert, dass das Bildungsverhältnis beider Komponenten beim Übergange von $C$ nach $D$ sich zu Gunsten von $B$ verschiebt.

Betreffs des Begriffs der Löslichkeit möchte Ref. eine vom Verf. nicht ausgesprochene, aber hier notwendige Voraussetzung hervorheben. Es muss angenommen werden, dass die den analytisch festgestellten Löslichkeitswerten entsprechenden Mengen der Stoffe quantitativ in der Form gelöst sind, wie sie in der Reaktionsgleichung vorkommen, dass also keine Komplexbildung irgendwelcher Art z. B. mit dem Lösungsmittel, eintritt. *K. Drucker.*

---

**11. Über den elektrischen Widerstand reiner Metalle** von Edm. van Aubel (Arch. néerl. [2] 5, 49—55. 1900). Verf. berechnet die Widerstände und ihre Temperaturkoeffizienten für *Sn*, *Cd* und *Ni* nach Bestimmungen anderer Autoren, insbesondere Dewars und Flemings. *K. Drucker.*

---

**12. Studien über das Gleichgewicht im System Wasser, Chlorammonium, Ferrichlorid** von E. C. J. Mohr (Arch. néerl. [2] **3**, 131—163. 1900). Die Beständigkeitsgebiete der aus den drei genannten Komponenten gebildeten Individuen und Gemische wurden bei 25°, 35° und 45° durch Löslichkeitsbestimmungen festgestellt. Als neue Individuen wurden entdeckt: $FeCl_3.NH_4Cl$ und $2FeCl_3.NH_4Cl.4H_2O$. Das zweite entsteht nur in sehr verdünnten Lösungen. *K. Drucker.*

---

**13. Über den Einfluss des Druckes auf die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Rohrzuckerlösungen** von L. H. Siertsema (Arch. néerl. [2] **3**, 79—87. 1900). Bis zu ca. 80 Atmosphären aufwärts ändert sich die Drehung proportional dem äussern Drucke, höhere Drucke wurden nicht angewendet. Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Theorie von Tammann (14, 433), wonach der Einfluss des Binnendruckes auf das spezifische Drehungsvermögen dem eines von aussen her einwirkenden Drucks gleichkommen soll, nicht; und Verf. schliesst hieraus, sowie aus dem Vergleich mit den Resultaten von Farnsteiner (Diss. Jena 1890), der den Binnendruck durch Salzzusatz variierte, dass Tammanns Theorie der Kompliziertheit des Problems nicht gerecht wird.
*K. Drucker.*

---

**14. Drehungsvermögen und Stellungsisomerie** von Ph. A. Guye und A. Babel (Arch. sc. phys. et nat. IV, **7**, 23—42 und 109—138. 1899). In Fortsetzung früherer Untersuchungen wurden Molarrefraktionen $R$ und Drehvermögen $\alpha$ für die $D$-Linie an einer Anzahl organischer Substanzen gemessen. Zur Untersuchung kamen: Tartranilid, die drei Tartratoluidide und die drei Malatoluidide in Pyridinlösung, Valeranilid und die drei Valerotoluidide in Alkohol, ferner die Nitro-, Brom- und Aminobenzoate des Amyls, sowie sein m-Toluylat.

Da die Erörterungen des zweiten, theoretischen Teils eine kurze Besprechung im Referate nicht gestatten, so sei nur noch aus den von den Verff. unter Benutzung eigenen und fremden Zahlenmaterials gezogenen Schlüssen folgendes hervorgehoben:

Die in einer aktiven Substanz enthaltenen mono- und disubstituierten Benzolgruppen üben auf das Drehungsvermögen eine spezifische Wirkung aus, die in den Reihen mit gleichem Drehungssinne stets dieselbe bleibt.

Bezeichnet $B$ eine monosubstituierte Benzolgruppe, $O$, $M$ und $P$ die drei zugehörigen disubstituierten, und ordnet man die Drehungsvermögen der resp. aktiven Substanzen in der Reihenfolge $O-B-M-P$, so zeigen diese alle möglichen Arten des Verlaufs ihrer numerischen Werte, sie steigen oder fallen durchweg, oder es treten Maximal- oder Minimalwerte auf. In der Sprache des Satzes vom Asymmetrieprodukt (vgl. **6**, 86) ausgedrückt, heisst dies, dass zwischen den Momenten der vier Gruppen die Beziehung $O<B<M<P$ besteht.

Die Verff. weisen noch darauf hin, dass ihre sämtlichen Deduktionen zunächst nur Substanzen mit einem asymmetrischen Kohlenstoff betreffen, bezüglich mehrfach asymmetrischer Stoffe gelangen sie aus dem Grunde nicht zu bestimmten Schlüssen, weil bei diesem konstitutive Einflüsse sich dem in gewissen Spezialfällen wahrscheinlich vorhandenen additiven Verhalten superponieren können.

*K. Drucker.*

---

**15. Der Widerstand der roten Blutkörperchen nach Leitfähigkeitsbestimmungen** von Calugareanu und V. Henri (C. r. 24. Febr. 1902). Wie mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen konstatiert wurde, geben die Blutkörperchen an 5·6 und 7%ige, also hypertonische Zuckerlösung Salze ab, ohne dass der Farbstoff nach aussen tritt.

*K. Drucker.*

---

**16. Über den osmotischen Druck einiger Lösungen, berechnet nach den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten** von M. T. Godlewski (Bull. Acad. de Cracovie, März 1902. 146—163). — Verf. definiert den osmotischen Druck $\omega$ als die Differenz $p_1 - p_0$ der Drucke, unter welchen die Lösung und das reine Lösungsmittel stehen, wenn sie im Gleichgewichte koexistieren. Er entwickelt die Funktion $f(p, t, h)$, welche den Unterschied der spezifischen thermodynamischen Potentiale des Lösungsmittels im reinen Zustande ($\zeta(p_0, t)$), und in der Lösung, ($\varphi(p_1, t, h)$), ausdrückt und in dem erwähnten Spezialfalle Null wird, in eine Reihe, deren höhere Glieder (vom zweiten an) der Kompressibilität des Lösungsmittels Rechnung tragen, während das erste den Wert $\omega . w$ hat ($w$ = spez. Volumen des Lösungsmittels unter dem Drucke $p_0$, $t$ = Temperatur, $h$ = numerische Konzentration). Den Wert von $f$ bestimmt er durch Messung von Konzentrationsketten auf Grund der Helmholtzschen Formel. Als Konstante der (graphisch ausgeführten) Integration dient der einer 0·001 normalen Lösung entsprechende

Wert. Zur Messung gelangte die Kette:

$$Hg - HgCl - ZnCl_2(\text{konz.}) - Zn - ZnCl_2(\text{verd.}) - HgCl - Hg,$$

und die entsprechend mit $CdSO_4$ (und $Hg_2SO_4$), sowie mit $CdCl_2$ gebildeten.

Aus den Resultaten ist folgendes hervorzuheben: Die Werte von $f$, welche erhalten werden, wenn man die oben erwähnte Reihe nach dem ersten Gliede abbricht, unterscheiden sich nur sehr wenig von den unter Berücksichtigung der ersten drei Glieder erhaltenen, obwohl die Konzentrationen sehr hoch (bei $ZnCl_2$ bis 1·8 g pro g $H_2O$) ansteigen. Verf. erklärt dies Verhalten dahin, dass das Lösungsmittel nicht als inkompressibel zu betrachten sei, sondern der zweite und der dritte Term einander nahezu kompensieren. Ferner variiert der Quotient $\frac{f}{h}$ selbst bei hohen Konzentrationen nur verhältnismässig wenig, was eigentlich nur bei Gültigkeit der Gasgesetze, also bei verdünnten Lösungen, der Fall sein sollte. Verf. schliesst daher, dass die Nichterfüllung der anfangs gemachten Voraussetzung vollständiger Dissociation, durch die jene Proportionalität mit steigernder Konzentration eigentlich immer mehr zum Verschwinden gebracht werden müsste, irgendwie eine Kompensation erfahre, und findet eine solche in der ebenfalls mit der Konzentration wachsenden Abweichung von dem Verhalten idealer Lösungen.

Der Ref. hat hierzu die Anmerkung zu machen, dass Verf. nicht alle massgebenden Faktoren genügend zu berücksichtigen scheint. Chlorzink bildet in einigermassen konzentrierten Lösungen vermutlich zu merklichem Betrage Komplexe, wenn auch nicht so stark wie die Kadmiumhaloide, bezüglich deren Verf. dies Verhalten erwähnt. Trifft diese Vermutung aber zu, so darf ein auf den Dissociationszustand des normalen Salzes bezüglicher Schluss vorläufig nicht als bindend angesehen werden, also auch der vom Verf. gezogene nicht, dass die Proportionalität zwischen $f$ und $h$ auf der Kompensation gerade der zwei erwähnten Abweichungen von den gemachten Voraussetzungen begründet sei.

Mindestens die gleiche Beachtung wie dieser Umstand dürfte die vom Verf. ebenfalls nicht berücksichtigte Möglichkeit verdienen, dass sich Komplexe mit dem als Depolarisator anwesenden Merkurosalze bilden. *K. Drucker.*

---

**17. Die Radioaktivität des Urans** von F. Soddy (Journ. Chem. Soc. 81, 860—865. 1902). Im Anschluss an die Untersuchung von Rutherford und Soddy über die Radioaktivität der Thorverbindungen hat der Verf. die Untersuchung der Radioaktivität des Urans aufgenommen, weil das letztere keine Emanation aussendet und keine Radioaktivität an den umgebenden Körpern erregt. Bei dieser Untersuchung sind vom Verf. Resultate erhalten worden, die von denen anderer Forscher abweichen. Diese Abweichungen nun führt der Verf. auf die zur Messung der Radioaktivität angewandten Methoden und auf die verschiedenen Eigenschaften der beiden Strahlenarten (Rutherford 29, 756) des Urans zurück. Die leicht absorbierbare $\alpha$-Strahlung hat keine merkliche Einwirkung auf die photographische Platte, trägt aber am meisten zu dem durch das Elektrometer gemessenen Ionisationseffekt bei. Dagegen ist die ganze Einwirkung auf die photographische Platte der $\beta$-Strahlung zuzuschreiben; da diese Strahlung aber nur wenig von Gasen absorbierbar ist, so kann ihre Anwesenheit nur durch besondere Massregeln mittels des Elektrometers beobachtet werden. Das von Crookes herge-

stellte *UrX* enthält nun die $\beta$- aber nicht die $\alpha$-Strahlung, und nur die erste lässt sich durch einen Magnet ablenken. (Vgl. Becquerel **37**, 639). Durch keine chemische Methode hat man die $\alpha$-Strahlung beseitigen oder ihre Menge vermindern können, doch kann man annehmen, dass sie durch eine zweite Art nicht uranhaltiger Materie verursacht wird, und der Verf. weist darauf hin, dass das Polonium die Eigenschaften dieses hypothetischen Bestandteils besitzt.

*Alex. Findlay.*

---

**18. Die Änderung der Oberflächenenergie und der Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur** von E. C. C. Baly und F. G. Donnan (Journ. Chem. Soc. **81**, 907—923. 1902). Die Verff. haben zunächst die Dichte der sorgfältig gereinigten verflüssigten Gase bei verschiedenen Temperaturen zwischen etwa 70 und 90° A. auf die Weise gemessen, dass sie ein genau bekanntes Volumen der Flüssigkeiten, die mittels flüssiger unter vermindertem Drucke siedender Luft abgekühlt wurden, verdampfen liessen und das Volumen des Gases bestimmten. Folgende Tabellen enthalten die „geglätteten" Werte der Dichten.

Sauerstoff:

| $t°$ A.: | 68·0 | 70·0 | 75·0 | 80·0 | 85·0 | 89·0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dichte: | 1·2489 | 1·2393 | 1·2152 | 1·1911 | 1·1671 | 1·1479 |

Interpolationsformel: $d = 1{\cdot}248874 - 0{\cdot}00481\ (T - 68)$.

Stickstoff:

| $t°$ A.: | 68·0 | 70·0 | 75·0 | 80·0 | 85·0 | 89·0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dichte: | 0·8537 | 0·8446 | 0·8217 | 0·7988 | 0·7759 | 0·7576 |

Interpolationsformel: $d = 0{\cdot}853736 - 0{\cdot}00476\ (T - 68)$.

Kohlenoxyd:

| $t°$ A.: | 68·0 | 70·0 | 75·0 | 80·0 | 85·0 | 89·0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dichte: | 0·8558 | 0·8474 | 0·8264 | 0·8054 | 0·7844 | 0·7676 |

Interpolationsformel: $d = 0{\cdot}8558 - 0{\cdot}0042\ (T - 68)$.

Argon:

| $t°$ A.: | 84·0 | 86·0 | 88·0 | 90·0 |
|---|---|---|---|---|
| Dichte: | 1·4233 | 1·4104 | 1·3975 | 1·3845 |

Interpolationsformel: $d = 1{\cdot}42333 - 0{\cdot}006467\ (T - 84)$.

Die Oberflächenspannung wurde durch die Methode der Flüssigkeitssteigung in Kapillarröhren gemessen, und aus den erhaltenen Resultaten wurden folgende in Ergs ausgedrückte Werte von $\gamma(Mv)^{2/3}$ berechnet.

| | $\gamma(Mv)^{2/3}$ | | | Argon | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t°$ A. | Sauerstoff | Stickstoff | Kohlenoxyd | $t°$ | $\gamma(Mv)^{2/3}$ |
| 70° | 160·30 | 108·67 | 124·69 | 84° | 124·12 |
| 75° | 150·72 | 98·66 | 114·71 | 85° | 122·10 |
| 80° | 141·13 | 88·65 | 104·73 | 86° | 120·08 |
| 85° | 131·55 | 78·65 | 94·75 | 88° | 116·04 |
| 90° | 121·96 | 68·64 | 84·77 | 90° | 112·00 |

Die Oberflächenenergie ist eine lineare Funktion der Temperatur.

Durch die Verlängerung der Temperatur-molekulare-Oberflächenenergiekurve

erhält man Werte für die kritische Temperatur, die bei Sauerstoff und Stickstoff mit den von Olszewski gefundenen übereinstimmen; bei Argon und Kohlenoxyd aber nicht. *Alex. Findlay.*

---

**19. Phosphortetroxyd** von C. A. West (Journ. Chem. Soc. **81**, 923—929. 1902). Das von Thorpe und Tutton (Journ. Chem. Soc. **49**, 833. 1886) zuerst dargestellte Phosphortetroxyd (oder besser genannt Phosphorosophosphoroxyd), hat nach dem Verf. eine Dampfdichte von 229·3 bei etwa 1400°. Demnach ist dieser Verbindung die Formel $P_8O_{16}$ zuzuschreiben. Beim Auflösen des Oxyds in Wasser bilden sich wahrscheinlich phosphorige und Metaphosphorsäure.

*Alex. Findlay.*

---

**20. Die Absorptionsspektren des Phloroglucinols und einiger seiner Derivate** von W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder (Journ. Chem. Soc. **81**, 929—939. 1902). Aus der Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren von Phloroglucinol und seinem Trimethylester, schliessen die Verff., dass das Phloroglucinol die Konstitution eines Enols hat. *Alex. Findlay.*

---

**21. Die bei den Chloriden von Kobalt und einigen andern Metallen auftretenden Farbenveränderungen, vom Standpunkte der Elektroaffinitätstheorie** von F. G. Donnan und H. Bassett jun. (Journ. Chem. Soc. **81**, 949—956. 1902). Um die merkwürdigen Farbenänderungen, die in wässerigen und alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid durch Zusatz von Chlorwasserstoff, Calcium-, Zink- und andern Chloriden hervorgerufen werden, zu erklären, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Von den Verff. ist nun noch eine andere Erklärung für diesen Farbwechsel gegeben worden, indem sie zeigen, dass die genannten Erscheinungen in vollkommenem Einklange mit der Annahme von der Bildung komplexer Ionen stehen. Setzt man zu einer Lösung von Kobaltchlorid das Chlorid eines andern Metalls hinzu, das weniger Neigung als das Kobalt hat, Komplexe zu bilden, so entsteht das vermutlich blaugefärbte komplexe Ion $CoCl_4''$, bezw. $CoCl_3'$; wenn dagegen das zugesetzte Metall eine grössere Neigung als das Kobalt hat, Komplexe zu bilden (z. B. Zink), so würden die Kobaltchloridkomplexe zerlegt werden, und in der Lösung würde man vorwiegend das Kobaltkation von roter Farbe haben. Diese Theorie ist durch eine Reihe elektrolytischer, sowie durch Gefrier- und Siedepunktsmessungen bewiesen worden; mit dieser Theorie stimmen auch die Änderungen der Löslichkeit, der Leitfähigkeit, der Überführungszahl, sowie die Verdünnungswärme überein. Obige Erklärung lässt sich auch auf die Farbe der festen Salze übertragen.

Die Farbenveränderungen in Lösungen von Eisen- und Kupferchloriden dürften sich auch auf eine ähnliche Weise erklären lassen. *Alex. Findlay.*

---

**22. Gedächtnisrede auf Raoult** von J. H. van 't Hoff (Journ. Chem. Soc. **81**, 969—981. 1902). Eine von van 't Hoff auf einer Versammlung der chemischen Gesellschaft zu London am 26. März 1902 gehaltene Gedächtnisrede.

*Alex. Findlay.*

---

**23. Eine genaue Methode zur Messung der Kompressibilität von Dämpfen** von B. D. Steele (Journ. Chem. Soc. 81, 1076—1036. 1902). Der Verf. beschreibt einen sehr kompakten Apparat, mit welchem er die Kompressibilität von Dämpfen mit einem Fehler von etwa 1/5000 bestimmen konnte. Der Druck wird durch Einstellen zweier Quecksilberoberflächen auf mehrere Glasspitzen, deren Höhenunterschiede bekannt sind, und das Volumen durch Wägung des ein-, bezw. austretenden Quecksilbers gemessen. Der Verf. hat die Kompressibilität von Benzol- und Ätherdampf bei Drucken zwischen 40 und 200 mm bestimmt.

*Alex. Findlay.*

---

**24. Die Zersetzung von Chloraten. V. Das Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden, und die Theorie der Perchloratbildung** von W. H. Sodeau (Journ. Chem. Soc. 81, 1056—1076. 1902). In dieser Fortsetzung seiner frühern Arbeiten teilt der Verf. die Resultate einiger Versuche über die Erleichterung der Chloratzersetzung durch die Oxyde des Mangans mit, woraus er den Schluss zieht, dass jene Wirkung auf die intermediäre Bildung eines höhern Manganoxyds zurückzuführen ist. Zusatz von Manganperoxyd verhindert die Bildung von Perchlorat, indem es die Zersetzung des Chlorats in Chlorid und Sauerstoff bei einer Temperatur stattfinden lässt, die viel niedriger ist als diejenige, bei welcher die Autoxydation des Chlorats zu Perchlorat mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht.

*Alex. Findlay.*

---

**25. Die Lösungseigenschaften von gemischten Flüssigkeiten in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften der Komponenten** von H. M. Dawson (Journ. Chem. Soc. 81, 1086—1097. 1902). Durch Messung des Verteilungskoeffizienten von Jod zwischen einer wässrigen Jodkaliumlösung und Gemischen verschiedener organischer Lösungsmittel, hat der Verf. die Löslichkeit des Jods in den betreffenden Mischungen bestimmt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das Lösungsvermögen eines Gemisches in den meisten Fällen geringer ist als die Summe der Lösungsvermögen der Bestandteile; bisweilen aber ist es gleich der Summe oder sogar grösser als diese. Es hat sich in keinem Falle ein Maximum oder Minimum des Lösungsvermögens konstatieren lassen.

*Alex. Findlay.*

---

**26. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. III. Der Einfluss von Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen auf die Drehung des Äthyltartrats. IV. Der Einfluss von Naphtalin auf die Drehung des Äthyltartrats** von T. S. Patterson (Journ. Chem. Soc. 81, 1097—1140. 1902). Diese beiden Abhandlungen bilden die Fortsetzung der frühern Arbeiten des Verf. auf diesem Gebiet (37, 632; 40, 510). In Benzol-, Toluol-, *o*-Xylol- und *m*-Xylollösungen weist das Äthyltartrat nicht nur ein Minimum, sondern auch (bei grösserer Verdünnung) ein Maximum der spezifischen Drehung auf. Im Falle des *p*-Xylols und des Mesitylens zeigen die Konzentration-Drehungskurven nur eine Wendung. Die Beziehung zwischen dem Lösungsvolumen und der Drehung ist im allgemeinen dieselbe wie bei den monohydrischen Alkoholen. Es wird ferner auf einige Beziehungen zwischen der Drehung, latenten Verdampfungswärme und Oberflächenspannung des Lösungsmittels aufmerksam gemacht.

Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe hat das Naphtalin einen erhöhenden Einfluss auf die Drehung des gelösten Äthyltartrats und hat deshalb einen ähnlichen Einfluss wie das Wasser. *Alex. Findlay.*

---

**27. Die Zersetzung des Oxalessigsäurephenylhydrazons in wässriger und saurer Lösung und eine neue Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen** von H. O. Jones und O. W. Richardson (Journ. Chem. Soc. 81, 1140—1158. 1902). Von Fenton und Jones ist gefunden worden, dass das Oxalessigsäurephenylhydrazon durch Erhitzen mit Wasser bei 100° in Kohlendioxyd und Brenztraubensäurephenylhydrazon, bei Gegenwart von starken Säuren aber in Pyrazolonkarbonsäure und Wasser zersetzt wird. In verdünnter Lösung finden beide Reaktionen nebeneinander statt, und die entwickelten Mengen Kohlendioxyd bei Anwendung von Lösungen verschiedener Säuren gleicher Normalität stehen in der umgekehrten Reihenfolge wie die Affinitätskonstanten.
*Alex. Findlay.*

---

**28. Die Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons** von H. O. Jones und O. W. Richardson (Journ. Chem. Soc. 81, 1158—1160. 1902). Die Verff. haben die Affinitätskonstante von Oxalessigsäure bei 25° zu 1·33, und die des Phenylhydrazons zu 0·11 gefunden.
*Alex. Findlay.*

---

**29. Eine einfache Form des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen** von E. B. Ludlam (Journ. Chem. Soc. 81, 1193—1202. 1902). Eine leicht zu handhabende Form des Apparates von Landsberger-Walker und Lumsden, die einige Vorteile vor den andern Modifikationen haben soll. *Alex. Findlay.*

---

**30. Die Löslichkeit von Mannitol, Pikrinsäure und Anthracen** von Alex. Findlay (Journ. Chem. Soc. 81, 1217—2221. 1902). Die Löslichkeit von Mannitol in Wasser, von Pikrinsäure in Wasser und in Benzol, und von Anthracen in Benzol sind bei drei oder vier verschiedenen Temperaturen zwischen 25° und 60° bestimmt worden, und die vollständigen Löslichkeitskurven nach der vom Verf. angegebenen Methode (41, 28) berechnet worden. Die Kurven für Mannitol in Wasser und für Pikrinsäure in Benzol sind stark ansteigend, diejenigen für Pikrinsäure in Wasser und von Anthracen in Benzol steigen verhältnismässig wenig mit der Temperatur an. *Alex. Findlay.*

---

**31. Di-sec-Oktyltartrat und Di-sec-Oktyldibenzoyltartrat** von J. Mc. Crae (Journ. Chem. Soc. 81, 1221—1224. 1902). Die Bestimmung des Drehungsvermögens der obigen Ester hat folgende Werte ergeben. Di-sec-Oktyltartrat: $[\alpha]_D^{18°} = 7{\cdot}06°$; Di-sec-Oktyldibenzoyltartrat: $[\alpha]_D^{25°} = -43{\cdot}94°$.

Die Ähnlichkeit der spezifischen Drehung von Diäthyl- (7·66°) und von Dioktyltartrat ist vielleicht auf eine Zunahme des Drehungsvermögens bis zu einem Maximum und eine nachherige Abnahme desselben bei weiterm Ansteigen in der

Esterreihe zurückzuführen. Ferner ist die Beziehung zwischen der Drehung von diesen beiden Estern sehr ähnlich der zwischen der Drehung von Äthyl- und Oktylglycerat (Frankland). *Alex. Findlay.*

---

**32. Atomige und molekulare Schmelzwärme** von P. W. Robertson (Journ. Chem. Soc. 81, 1233—1243. 1902). Der Verf. zeigt, dass für Elemente, deren Atomgewicht kleiner als 40 ist, und die sich beim Erstarren nicht ausdehnen, die Beziehung gilt $Aw/TV^{\frac{2}{3}} =$ konst., wo $A$ das Atomgewicht, $w$ die Schmelzwärme, $T$ die absolute Schmelztemperatur und $V$ das Atomvolumen bedeuten. Die „Konstanten" zeigen eine mittlere Abweichung von $\pm$ 10%; beim Blei beträgt die Abweichung schon 25%. Ferner gilt der Ausdruck $Mw/TV^{\frac{2}{3}} =$ konst. für eine Reihe binärer anorganischer, sowie für eine Anzahl organischer Verbindungen.

Angesichts der Tatsache, dass das Dulong-Petitsche Gesetz, mit dessen Hilfe der Verf. obige Beziehung abgeleitet hat, keine strenge Gültigkeit besitzt, würde man eine genauere Übereinstimmung wie die vom Verf. gefundene kaum erwarten. Ferner gelten die vom Verf. angenommenen Werte der Schmelzwärme nur für die Schmelzung unter dem atmosphärischen Drucke. Da aber diese beiden Faktoren mit dem Drucke und bei verschiedenen Stoffen in verschiedenem Masse veränderlich sind, so müsste man zuerst die für die verschiedenen Stoffe vergleichbaren Bedingungen ausfinden, bevor man an die Aufstellung einer streng-gültigen Beziehung zwischen den obigen Faktoren denken könnte.

Der Verf. hat die Schmelzwärme folgender Substanzen bestimmt: Thallium, 7·2; Blei 6·45; Zinn 14·05; Phenanthren 25; Phenylessigsäure 32; m-Dinitrobenzol 29·0; Thiosinamin 33·4; Tribromphenol 13·4; Tribromanilin 14·4.

*Alex. Findlay.*

---

**33. Revision des Atomgewichts des Lanthans** von B. Brauner und F. Pavlicek (Journ. Chem. Soc. 81, 1243—1269. 1902). Im letzten Halbjahrhundert ist eine nicht unbeträchtliche Anzahl Atomgewichtsbestimmungen von Lanthan gemacht worden, die aber ziemlich abweichende Resultate geliefert haben. Die neuern Bestimmungen haben Werte ergeben, die zwischen 138·36 und 138·77 schwanken (vgl. 42, 505). Nach den Verff. aber sind alle diese Werte zu niedrig. Das Lanthan wurde durch fraktionierte Kristallisation des Lanthanammoniumnitrats, fraktioniertes Schmelzen des gereinigten Lanthannitrats mit Kalium- und Natriumnitrat, und weitere fraktionierte Fällung des Hydroxyds durch Kalilauge sehr sorgfältig gereinigt. Das Lanthan war frei von Yttria und von einer ein Absorptionsspektrum liefernden Erde. Als erste Methode zur Bestimmung des Atomgewichts benutzten die Verff. die Synthese des aus dem Oxyd dargestellten Sulfats. Hierbei weisen die Verff. daraufhin, dass das erhaltene Sulfat niemals ganz homogen ist; ferner kann die überschüssige Schwefelsäure nur schwer entfernt werden, was auf die Bildung eines sauren Salzes zurückzuführen ist. Die Verff. haben diese Säuremenge alkalimetrisch bestimmt und die nötige Korrektur angebracht. Eine zweite Fehlerquelle bei dieser Methode ist ferner die grosse Hygroskopizität des Lanthansulfats, auf deren Beseitigung grosse Sorgfalt verwendet worden ist. Als Ergebnis einer grossen Reihe von Bestimmungen nach dieser Methode erhalten die Verff. die Zahl 139·04 als das Atomgewicht des Lanthans.

Die Verff. haben auch die „Oxalatmethode" von Stolba benutzt, doch wiesen die erhaltenen Zahlen ziemlich grosse Abweichungen auf, die ihre Erklärung darin finden, dass die Zusammensetzung des Oxalats variiert, je nachdem der Oxalatniederschlag mit kaltem oder mit warmem Wasser ausgewaschen wird. Doch ergibt auch diese Methode als Mittelwert die Zahl 139·07. *Alex. Findlay.*

---

**34. Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff** von J. W. Mellor und E. J. Russell (Journ. Chem. Soc. 81, 1272—1280. 1902). Reines Chlor wurde durch die Elektrolyse von Silberchlorid nach einer Modifikation der Methode von Shenstone, und der Wasserstoff nach der Methode von Scott (Zersetzung von Wasserdampf durch Natrium und Adsorption des Wasserstoffs durch Palladium) dargestellt, und die beiden mittels Phosphorpentoxyd getrockneten Gase im Dunkeln vermischt. Ein elektrischer Funken bewirkte sofort eine Explosion und die vollständige Vereinigung der beiden Gase. Das Gasgemisch wurde ferner bei 270°, bezw. 450° erhitzt, ohne dass eine Explosion stattfand; bei der letztern Temperatur aber nach einer Erhitzungsdauer von nur zehn Minuten vereinigten sich die beiden Gase bis zu 80%. Ähnlich wirkt das Sonnenlicht; nachdem das Gasgemisch während drei Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war, konnte eine Vereinigung der Gase bis zu 30% konstatiert werden. *Alex. Findlay.*

---

**35. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. V. Die Einwirkung von Licht auf Chlorgas** von J. W. Mellor (Journ. Chem. Soc. 81, 1280—1292. 1902). Weder durch die Messung der Reaktionswärme zwischen Chlor und Jodkalium, noch durch die durch die Einwirkung des Chlors auf Lösungen von Kalilauge gebildeten Mengen von Chlorat, Chlorid und Hypochlorit, konnte der Verf. einen Beweis für die Bildung einer allotropen Modifikation von Chlor durch das Licht finden. Auch hat der Verf. eine Veränderung des Chlorgases durch das Licht, welche die chemische Aktivität des Chlors gegen Wasserstoff in merklicher Weise beeinflussen kann, experimentell nicht konstatieren können. Der Buddeeffekt, der von trockenem Chlor nicht gezeigt wird, wird durch die Umwandlung eines Teiles des absorbierten Sonnenlichtes in Wärme, verursacht. Unter dem Einflusse des Lichtes findet zwischen Chlor und Wasserdampf die umkehrbare Reaktion statt: $2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$, und die Temperatursteigerung, die bei der Einwirkung des Lichtes auf nicht vollkommen getrocknetes Chlor beobachtet wird, ist vermutlich auf eine chemische Reaktion zwischen dem Chlor und dem vorhandenen Wasserdampf zurückzuführen. Ferner zeigt der Verf., dass eine grössere Schicht von mittels Phosphorpentoxyd getrocknetem, als von feuchtem Chlor dazu nötig ist, um das Chlorknallgas vor der Einwirkung des Lichtes zu schirmen. Schliesslich glaubt der Verf., dass die von dem feuchten Chlor absorbierte aktinische Energie fortwährend auf dreierlei Weise verbraucht wird: 1. um die Reaktion zwischen Wasserdampf und Chlor im Gange zu halten: 2. wird ein Teil in Wärme verwandelt: 3. wird ein Teil als nicht aktinische Strahlung von den Molekülen abgegeben. *Alex. Findlay.*

---

# Über das Verhalten der Vanadate in wässriger Lösung.

Von

**P. Düllberg.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

Inhalt:

A. Einleitung. 1. Katalyse. 2. Unzulänglichkeit chemischer Methoden. — B. Literatur. 1. Orthovanadat. 2. Pyrovanadat 3. Metavanadat. 4. Kondensierte Vanadinsäuren. — C. Experimenteller Teil. I. Ausgangsmaterial. — II. Neutralisationskurven. 1. Chromatkurve. 2. Allgemeines über Leitfähigkeit als Indikator. 3. Phosphatkurve. 4. Vanadatkurve. — III. Umkehrbarkeit der Neutralisationskurve des Vanadats. — IV. Molekulargewichtsbestimmungen. 1. Methode. 2. Lösungen von $^1/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$. — 3. Lösungen von $^1/_{10}$-norm. $NaVO_3 + {}^1/_{10}$-norm. $NaCl$. 4. Lösungen von $^1/_{10}$-n. $Na_{1/3}VO_x + 0{\cdot}15$-norm. $NaCl$. — V. Feste Salze der Metavanadate. 1. Darstellung. 2. Bestimmung des Molekulargewichts. 3. Äquivalente Leitfähigkeit. — VI. Neutralisationskurve einer konzentrierten Vanadatlösung. — VII. Festes Tetranatriumhexavanadat. 1. Darstellung und Analyse des Salzes. 2. Molekulargewichtsbestimmungen. 3. Äquivalente Leitfähigkeit. 4. Neutralisationskurve. — VIII. Freie Hexavanadinsäure. 1. Herstellung. 2. Neutralisationskurve. — IX. Saure Salze der Hexavanadinsäure. 1. Äquivalente Leitfähigkeit. 2. Molekulargewichtsbestimmungen. — X. Bestimmung der Überführungsrichtung des Vanadations in stark sauren Lösungen. — XI. Reaktionsgeschwindigkeit beim Verschwinden der gelben Hexavanadationen. 1. bei Gegenwart von Hydroxylionen. 2. bei Gegenwart von Wasserstoffionen. — D. Zusammenfassung.

## A. Einleitung.

### 1. Katalyse.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Salze der Vanadinsäure bei vielen Oxydationsvorgängen starke Katalysatoren sind. So beschleunigt Vanadinsäure z. B. die Reaktion zwischen $HBrO_3 + HJ$[1]) und auch zwischen $H_2O_2 + HJ$[2]). Einige dieser Vorgänge haben sogar schon technische Bedeutung erlangt.

So bedient man sich schon seit längerer Zeit der Vanadinsäure in der Farbstofffabrikation bei der Oxydation von salzsaurem Anilin zu Anilinschwarz[3]), und auch in die Sprengstofftechnik hat man neuerdings die Vanadinsäure als ein die Oxydation beschleunigendes Mittel eingeführt.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 127 (1888).

[2]) Broode, Diese Zeitschr. **37**, 260 (1901).

[3]) Guyard, Bulletin de la soc. chim. de Paris (2) **25**, 356.

Es war daher von grossem Interesse, die katalytische Wirkung der Vanadinsäure näher zu untersuchen. Denn da die Vanadinsäure in sehr verschiedenen Oxydationsstufen auftreten kann, so war zu hoffen, dass sich durch Messung des elektrischen Potentials interessante Beziehungen bezüglich ihrer katalytischen Wirkung ergeben würden. Da ferner die Vanadinsäure bei einer grossen Anzahl von Oxydationsprozessen einwirkt, so bot sich hier die Möglichkeit, gewissermassen einen andern Querschnitt durch das Gebiet der katalytischen Erscheinungen zu legen, indem man die Wirkungen der Vanadinsäure auf möglichst viele Reaktionen studierte, während bisher meistens die Einwirkung möglichst vieler Katalysatoren auf eine und dieselbe Reaktion untersucht worden ist. Doch stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, dass über das Verhalten der verschiedenen Vanadinsäuren und besonders über ihre Existenzbedingungen in Lösung, worauf es hier ja hauptsächlich ankam, in der Literatur nur wenige und unvollständige Angaben vorhanden waren. Sollte daher das Studium der katalytischen Erscheinungen mit einiger Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, so war es nötig, erst das Verhalten der Vanadinsäure in Lösung näher kennen zu lernen.

### 2. Unzulänglichkeit chemischer Methoden.

Denn obwohl schon eine grosse Anzahl von Salzen der Vanadinsäure in festem Zustand bekannt ist, liessen sich doch aus ihrem Vorkommen keine sichern Schlüsse auf ihre Beständigkeit in Lösung ziehen.

So fällt z. B. aus einer Lösung von Kaliumbichromat Chlorbaryum nicht das entsprechende Bichromat, sondern Chromat aus. Nach dem analytischen Befunde müsste man also schliessen, dass in einer Lösung von Bichromat hauptsächlich die Ionen $CrO_4''$ vorhanden waren.

Dies ist natürlich nicht richtig. Es sind in der Lösung tatsächlich die Ionen $Cr_2O_7''$ vorhanden, und nur ein geringer Bruchteil derselben ist als Chromat zugegen, dem Gleichgewicht, welches sich mit Wasser einstellt, entsprechend: $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2H^{\cdot}$. Dass aber trotzdem kein Bichromat ausfällt, kommt nur daher, weil das Chromat viel schwerer löslich ist als das Bichromat, und durch die Fällung als Baryumchromat der Lösung entzogen wird. Hierdurch wird aber das Gleichgewicht gestört, es bildet sich neues Chromat und so fort, bis fast sämtliches Chrom als Chromat der Lösung entzogen ist.

In allen solchen Fällen also, wo die gegenseitige Umwandlung zweier Formen momentan vor sich gehen kann, reichen die chemischen

Methoden nicht aus, um über den Zustand des betreffenden Stoffs in Lösung etwas auszusagen. Man muss vielmehr in diesen Fällen zu physikalischen Methoden seine Zuflucht nehmen, da sie allein an dem Zustand der Lösung nichts ändern.

Es war nun aus Angaben in der Literatur sehr wahrscheinlich, dass solche momentane Umwandlungen auch bei der Vanadinsäure vorkommen. So gibt Roscoe[1]) z. B. an, dass aus einer Lösung von Natriumpyrovanadat durch Zusatz von Chlorammonium sofort unlösliches Ammoniummetavanadat sich abscheidet. Es waren also in der Lösung entweder keine $V_2O_7''''$-Ionen vorhanden, sondern nur $VO_3'$ und freie $NaOH$, oder aber die Umwandlung von $V_2O_7''''$ in $VO_3'$ musste momentan vor sich gehen, wie bei den Chromaten.

Da es nun eine Menge derartiger Fälle gab, wo man über den Zustand der Lösung im Zweifel sein konnte, und man sich besonders über den Zusammenhang der normalen Vanadate mit den Tetra- und Hexavanadaten nach den vorhandenen Angaben in der Literatur kein klares Bild machen konnte, wurde zunächst die Aufklärung dieser Fragen in Angriff genommen. Wegen der eben erwähnten Unzulänglichkeit der chemischen Methoden wurde bei der Ausführung der Untersuchungen darauf Rücksicht genommen, das erstrebte Ziel, nämlich die Aufklärung über den Zustand der Vanadate in Lösung, möglichst mit den gebräuchlichsten Mitteln der physikalischen Chemie zu erreichen.

Doch soll schon jetzt erwähnt werden, dass dieser Teil der Arbeit, der eigentlich nur als Voruntersuchung zu dem Problem der Katalyse gedacht war, in der Folge so viel Beobachtungsmaterial lieferte, dass dem eigentlichen Ziel, dem Studium der katalytischen Erscheinungen, aus Mangel an Zeit nicht mehr näher getreten werden konnte.

## B. Literatur.

Die vorläufigen Schlüsse, die über die Beständigkeit der verschiedenen Vanadate in Lösung aus der Literatur gezogen werden konnten, waren ungefähr folgende.

Berzelius[2]) stellte drei verschiedene feste Salze der Vanadinsäure her, die entsprechend den Phosphaten zu bezeichnen sind, als Ortho-, Pyro- und Metavanadat, denen die Formeln zukommen $Na_3VO_4$, $Na_4V_2O_7 + NaVO_3$. Über ihre Beständigkeit in Lösung konnte nach den vorhandenen Angaben folgendes vermutet werden.

[1]) Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **8**, 106 (1869).
[2]) Pogg. Ann. **22**, 1.

### 1. Orthovanadat.

Das Orthovanadat[1]), welches auch in festem Zustande nur sehr schwer rein zu erhalten ist, scheint in Lösung überhaupt nicht beständig zu sein. Denn nach Angaben von Roscoe reagiert eine Lösung von Orthovanadat stark alkalisch. Da demselben die Gesetze der Hydrolyse noch unbekannt waren, so war ihm diese Erscheinung sehr auffällig, und er suchte den Grund dieser Zersetzung zunächst in der Einwirkung der Kohlensäure der Luft. Erst als er bei Versuchen, die unter Luftabschluss gemacht waren, immer wieder eine alkalische Reaktion beim Auflösen des Orthovanadats in Wasser erhielt, schrieb er dem Vorgang folgende Gleichung zu:

$$2\,Na_3'VO_4''' + H_2O = Na_4'V_2O_7'''' + 2\,Na'OH'.$$

Nun ist es zur Erklärung der alkalischen Reaktion des Orthovanadats garnicht nötig, die Entstehung von Pyrovanadat anzunehmen, da es sich ebenso gut um eine gewöhnliche Hydrolyse handeln kann, wobei das saure Vanadation entsteht nach der Formel:

$$Na_3'VO_4''' + H_2O = Na_2'HVO_4'' + Na'OH'.$$

### 2. Pyrovanadat.

Nach dem Vorhergehenden ist es also zweifelhaft, ob das Ion der Pyrosäure sich in Lösung befindet oder das saure Vanadation. Ja, selbst für die meisten festen Salze, die Roscoe als Pyrovanadate angesprochen hat, steht diese Formel nicht sicher fest. Denn da die meisten Pyrosalze einen grossen Kristallwassergehalt haben, so kann man nicht ohne weiteres entscheiden, ob es sich um Pyrosalze oder um saure Orthosalze handelt. Bei einem derselben, dem Natriumpyrovanadat, schien es sogar sehr wahrscheinlich zu sein, dass es sich um ein saures Orthosalz handelte. Nach Roscoe kommt diesem Salz die Formel zu: $Na_4V_2O_7 + 18\,H_2O$. Man könnte es aber ebensogut als saures Orthosalz schreiben:

$$\begin{matrix} Na_2HVO_4 \\ Na_2HVO_4 \end{matrix} + 17\,H_2O,$$

je nachdem man ein Mol $H_2O$ als Kristallwasser oder im Molekül gebunden annimmt. Für die Annahme, dass es sich um ein saures Orthosalz handelt, spricht eine Beobachtung, die Roscoe schon selbst gemacht hat. Das Pyrosalz verliert nämlich zunächst 17 Moleküle Wasser bei 100° und das letzte Wassermolekül erst bei 140°. Diese Temperatur

[1]) Czudnowitz, Pogg. Ann. **120**, 34. — Roscoe, loc. cit. — Nordblad, Upsala Univers. Arsskrift 1874.

würde dann der Übergangstemperatur des sauren Orthosalzes in das Pyrosalz + $H_2O$ entsprechen.

Auch würde durch die Annahme eines sauren Orthosalzes die schon oben erwähnte Reaktion wahrscheinlicher, dass man nämlich aus dem Pyrosalz mit $NH_4Cl$ sofort das Metasalz erhält. Denn wenn die Reaktion über das Pyrosalz ginge, so könnte man erwarten, dass bei der Analogie mit den Phosphorsäuren diese Reaktion nicht momentan vor sich ginge. Doch ist diesem Umstande schon deswegen nicht allzuviel Gewicht beizulegen, weil die der Phosphorsäure ganz analoge Arsensäure ebenfalls keine Zeiterscheinungen zeigt.

Es war also nach der Literatur nicht möglich, die Frage zu entscheiden, ob in der Lösung der Pyrovanadate hauptsächlich die Ionen $V_2O_7''''$ oder $HVO_4''$ vorhanden waren, — in geringer Menge werden natürlich beide nebeneinander möglich sein — da nicht einmal die Zusammensetzung der festen Salze sicher schien.

### 3. Metavanadat.

Das relativ beständigste vanadinsaure Salz scheint nach den vorhandenen Angaben das Metavanadat zu sein. Doch gilt dies auch nur für neutrale Lösungen. Denn aus Lösungen von Metavanadat mit überschüssigem Alkali erhält man Pyrovanadat[1]). Auch bei geringem Überschuss von Wasserstoffionen scheint das Metasalz nicht beständig zu sein. Denn schon schwach essigsaure Lösungen färben sich stark gelb, und man erhält daraus ein rotes festes Salz, welches sich von einer kondensierten Vanadinsäure, der Tetravanadinsäure, ableitet[2]).

Dass also auch das Metasalz in Lösung nicht sehr beständig ist, geht am besten aus einer Beobachtung von Berzelius[3]) hervor. Nach ihm färbt sich eine farblose Lösung von $NH_4VO_3$ beim Kochen stark gelb, und auch das am Boden liegende Salz nimmt eine gelbe Farbe an. Auf Zugabe von Ammoniak zur Lösung verschwindet die gelbe Farbe wieder. Trotzdem Berzelius bei der Analyse des gelbgewordenen Salzes keinen Ammoniakverlust feststellen konnte und daher zur Erklärung dieser Erscheinung annahm, dass das $NH_4VO_3$ in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommen könne, in einer weissen und einer gelben, so ist es doch in diesem Falle sehr wahrscheinlich, dass es sich lediglich um eine Einwirkung der Hydrolyse handelt.

Denn wir haben es bei dem $NH_4VO_3$ mit einer Verbindung zu

[1]) Nordblad, loc. cit.

[2]) Berzelius, loc. cit. — v. Hauer, Journ. f. prakt. Chemie **76**, 156 (1859). — Nordblad, loc. cit. [3]) Loc. cit.

tun, die sowohl aus einer schwachen Basis, als auch aus einer schwachen Säure besteht, von der wir also von vornherein sagen können, dass dieselbe in wässriger Lösung stark hydrolysiert rein wird. Dazu kommt noch, dass das eine Zersetzungsprodukt, nämlich das Ammoniak, flüchtig ist, so dass die Hydrolyse in diesem Falle besonders stark wirken kann, da das Gleichgewicht durch das Entweichen von Ammoniak stets von neuem gestört wird.

Einen ganz analogen Fall von Hydrolyse haben wir bei den mit den Vanadaten in mancher Hinsicht verwandten Chromaten. Kocht man nämlich eine Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$ längere Zeit mit Wasser, so geht die gelbe Farbe der Lösung deutlich in eine rote über. Da nun die Verhältnisse bei den Chromaten ziemlich bekannt sind, so ist eine Erklärung für diesen Vorgang sehr einfach.

Das Chromation setzt sich mit dem Wasserstoffion des Wassers um zu Pyrochromation nach der Gleichung:

$$2\,CrO_4'' + 2\,H' = Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Da nun umgekehrt das Bichromation durch überschüssiges Hydroxylion wieder zurückverwandelt wird in Chromation durch die Formel:

$$Cr_2O_7'' + 2\,OH' = 2\,CrO_4'' + H_2O,$$

so wird sich, wenn es sich um das Salz einer starken Basis handelt, wegen der auftretenden Hydroxylionen bald ein Gleichgewichtszustand einstellen, der eine weitere Umwandlung des Chromations hindert. Im Falle des Ammoniumchromats kann aber diese Umwandlung des Chromats in Bichromat praktisch vollständig verlaufen, da die auftretenden Hydroxylionen durch Zersetzung des Ammoniumhydroxyds in Wasser und Ammoniak fortgeschafft werden.

Wenn daher auch vermutet werden konnte, dass die Ionen der Metavanadinsäure wenigstens in neutralen Lösungen des Metavanadats vorhanden waren, so war es dennoch sehr wichtig, über ihre Beständigkeit gegen überschüssige Hydroxyl- und Wasserstoffionen näheres zu erfahren. Ferner war hierbei zu prüfen, ob der Übergang vom Metasalz in das Pyro- und Orthosalz mittels überschüssiger Hydroxylionen momentan erfolgte, oder ob sich Zeiterscheinungen einstellten, wie es bei den Phosphaten der Fall ist.

### 4. Kondensierte Vanadinsäuren.

Zu den von Berzelius dargestellten normalen Vanadaten fügte von Hauer[1]) noch zwei andere Reihen hinzu, die er analog den kondensierten Chromsäuren als Di- und Trivanadate bezeichnete.

[1]) Wiener Akad. Berichte **21**, 337 (1856) — Journ. f. prakt. Chemie **69**, 388.

Nachdem aber Roscoe[1]) durch Ermittlung der richtigen Formel für das höchste Vanadinoxyd festgestellt hatte, dass das Element nicht zur Chromgruppe gehörte, bezeichnete er die Salze der beiden kondensierten Vanadinsäuren als Tetra- und Hexavanadate und schrieb ihnen die Formeln zu: $Na_2V_4O_{11}$, resp. $Na_2V_6O_{16}$.

Wenn sich auch im Laufe unserer Untersuchungen herausstellen wird, dass die Salze der sogenannten kondensierten Vanadinsäuren sich sämtlich von einer Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, ableiten, so soll seine Bezeichnungsweise doch vorläufig beibehalten werden. Nur soll das Salz $Na_2V_6O_{16}$ als Dinatriumhexavanadat bezeichnet werden zur Unterscheidung von dem ebenfalls zur Untersuchung gelangten Salz $Na_4V_6O_{17}$, welches Tetranatriumhexavanadat genannt werden soll.

Diese kondensierten Vanadinsäuren sind in der Folgezeit noch mehrfach untersucht worden[2]), und man konnte ungefähr folgendes von ihnen voraussagen.

Die Tetravanadate entstehen, wenn man Lösungen von Metavanadat ansäuert, wobei sich die Flüssigkeit stark gelb färbt. Nach von Haueis Angaben tritt die stark gelbe Farbe nur beim Zusatz von sehr schwachen Säuren, wie Essigsäure, auf, während mit verdünnten starken Säuren nur eine blasse Gelbfärbung erfolgt. Das Tetravanadat scheint also nicht beständig zu sein bei grösserer Konzentration von Wasserstoffionen. Ebenfalls unbeständig ist es gegen Hydroxylionen, da es sich damit in Metavanadat umwandelt. Selbst in neutraler Lösung scheint das Tetravanadat nicht sehr beständig zu sein, da es nach verschiedenen Angaben beim Kochen einen braunen Niederschlag absetzt, der von den meisten Autoren als ein wasserreicheres Hexavanadat angesprochen wird.

Über die Beständigkeit des Dihexavanadats in Lösung lässt sich nach den vorhandenen Angaben noch viel weniger sagen. Es scheint ebenfalls nicht beständig zu sein gegen starke Säuren und auch gegen freies Alkali.

Da die bisherigen Literaturangaben über die kondensierten Vanadinsäuren zu ungenau und unvollständig waren, als dass man sich über ihre Beständigkeit in Lösung ein klares Bild hätte machen können, so war es nötig, eingehendere Untersuchungen anzustellen, um sowohl ihren Zusammenhang untereinander, als auch mit den übrigen Vanadinsäuren, besonders der Metasäure, festzustellen.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Nordblad, loc. cit. — Guyard, loc. cit. — Ditte, Compt. rend. **104**, 902. 1061. 1168 (1887).

## C. Experimenteller Teil.

### I. Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für nachfolgende Untersuchungen diente ein von der Firma E. Merck als puriss. bezeichnetes Präparat von Vanadinpentoxyd. Zur weitern Reinigung wurde dasselbe nach einer schon von Berzelius angegebenen Methode behandelt. Das Pentoxyd wurde nach Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure, zur Oxydation von beigemengten niedern Oxyden, in Ammoniak gelöst und durch Zusatz einer konzentrierten Chlorammoniumlösung wieder ausgefällt als schwer lösliches $NH_4VO_3$. Dieses Verfahren ermöglicht eine vollständige Trennung von den verwandten Elementen, welche unter diesen Umständen in Lösung bleiben. Das so gebildete Metavanadat wurde zur weitern Reinigung aus etwas ammoniakhaltigem Wasser umkristallisiert und die verschiedenen Kristallisationsprodukte durch Vergleich ihrer elektrischen Leitfähigkeit auf ihre Reinheit geprüft. Eine Spur Ammoniak wurde dem Wasser zugesetzt aus dem Grunde, weil eine Lösung von $NH_4VO_3$ mit reinem Wasser sich leicht gelb färbt, eine Erscheinung, die wir im Gegensatz zu Berzelius auf die hydrolytische Wirkung des Wassers zurückzuführen versucht haben. Eine Vermehrung des einen Zersetzungsproduktes musste daher die Hydrolyse verringern.

### II. Neutralisationskurven.

#### 1. Chromatkurve.

Im folgenden wurde gerade dieses abnorme Verhalten des $NH_4VO_3$ zum Ausgangspunkt der Untersuchungen über die Vanadate gemacht, weil zu hoffen war, dass dieser Vorgang sich mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit sehr bequem verfolgen lassen würde. Denn wenn dem Gelbwerden einer Lösung von $NH_4VO_3$ ein ähnlicher Vorgang zu Grunde lag, wie bei der Umwandlung von Chromat zu Bichromat, indem unter Verschwinden von Wasserstoffionen ein kondensiertes Anion sich bildete, so musste dieser Vorgang auch mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit sich messen lassen.

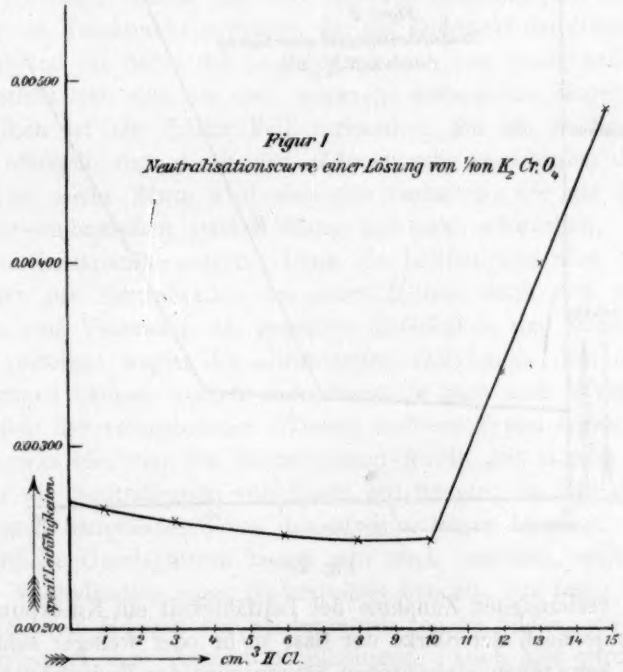
Es war vorauszusehen, dass wenn man eine Lösung von Chromat successive mit einer Säure versetzen würde, sich so lange die Leitfähigkeit wenig ändern würde, als noch $CrO_4$-Ionen in Lösung vorhanden wären. Erst wenn die Umsetzung der $CrO_4''$ in $Cr_2O_7''$ vollständig vollzogen ist, wird wegen der nun auftretenden freien $H$-Ionen ein beträchtliches Ansteigen der Leitfähigkeit zu erwarten sein.

Die erhaltenen Kurven in Fig. 1 und 2 bestätigen diese Auffassung.

Es wurden je 10 ccm $^1/_{10}$-norm. Chromatlösung mit 0—15 ccm $^1/_{10}$-norm. *HCl* versetzt und jedesmal auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm gebracht, um den Einfluss der Verdünnung zu eliminieren. In den Punkten 10. ist dann das Verhältnis $CrO_4'' : H' = 1 : 1$. Dieses Verhältnis entspricht daher der Formel:

$$2\,CrO_4'' + 2\,H' = Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Kurve II in Fig. 2 stellt eine Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$ dar, die vor der elektrischen Titration mit *HCl* erst längere Zeit gekocht war. Diese Lösung braucht bis zum Knickpunkt viel weniger *HCl*, weil durch die bei der Hydrolyse auftretenden freien *H*-Ionen schon ein Teil der $CrO_4''$ in $Cr_2O_7''$ verwandelt ist.




*Figur 1*
*Neutralisationscurve einer Lösung von ½ von $K_2Cr_2O_7$*

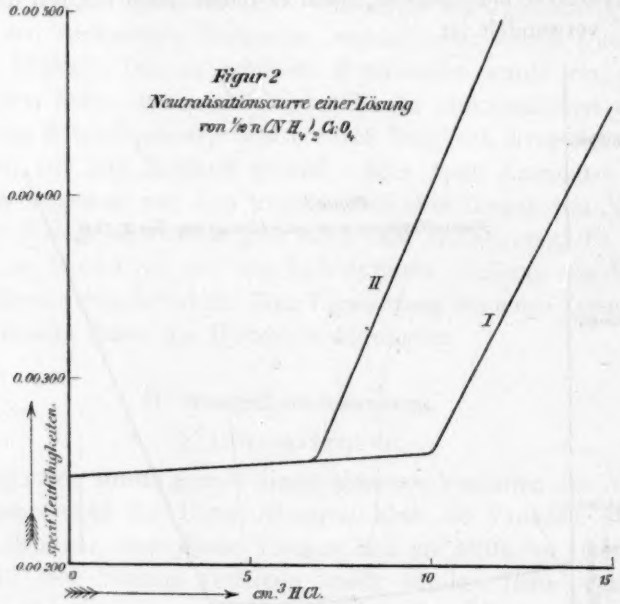
Fig. 1.

## 2. Allgemeines über elektrische Leitfähigkeit als Indikator bei Neutralisationsversuchen.

Um nun zu sehen, in wieweit aus dem Verlauf der Neutralisationskurve Schlüsse auf das Verhalten der Vanadate in Lösung gezogen werden konnten, schien es geboten, erst mit einer bekanntern dreibasischen Säure solche Untersuchungen anzustellen.

Ähnliche Neutralisationsversuche, bei denen als Indikator die elektrische Leitfähigkeit angewandt wurde, sind schon häufiger, besonders mit anorganischen Säuren, ausgeführt worden[1]), und man konnte daher folgendes vorhersagen.

Fügt man zu einer einbasischen starken Säure eine Base, so wird wegen des Verschwindens der Wasserstoffionen, die wegen ihrer grossen Wanderungsgeschwindigkeit den grössten Anteil an der Leitfähigkeit haben, dieselbe stark sinken, und erst wenn die Neutralisation vollständig ist, wird wegen der nun auftretenden freien Hydroxylionen und




*Figur 2*
*Neutralisationscurve einer Lösung von 1/80 n (NH₄)₂C₂O₄*

Fig. 2.

der damit verbundenen Zunahme der Leitfähigkeit ein Knickpunkt auftreten, der je nach der Stärke der Base mehr oder weniger scharf sein wird. Bei schwachen einbasischen Säuren wird der Endpunkt der Neutralisation nicht durch ein scharfes Minimum der Leitfähigkeit gekennzeichnet sein, sondern dieselbe wird sich bis zu dieser Stelle nur wenig ändern, da das entstehende Neutralsalz im stande sein wird, die geringe Abnahme der Leitfähigkeit, die durch das Verschwinden der kleinen Mengen Wasserstoffionen hervorgerufen wird, zu kompensieren. Erst

[1]) Kohlrausch, Diese Zeitschr. **12**, 120 (1893). — Whitney, Diese Zeitschr. **20**, 45 (1895). — Miolati und Mascetti, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 445.

nach Beendigung der Neutralisation wird wegen der nun auftretenden Hydroxylionen die Leitfähigkeit rasch ansteigen.

Bei zweibasischen Säuren werden ein oder zwei Knickpunkte auftreten können, je nach der Art der Dissociation der beiden Wasserstoffionen. Man kann je nach dem Grade der Dissociation drei Fälle unterscheiden[1]).

Wenn die beiden *H*-Ionen ziemlich gleich stark dissociiert sind, so wird sich die Säure verhalten, wie zwei einbasische starke Säuren, d. h. die Leitfähigkeit wird stark abnehmen, und erst im Endpunkt der Neutralisation wird ein Knickpunkt auftreten. Dies ist z. B. der Fall bei der von Whitney[2]) untersuchten Schwefelsäure.

Sind beide *H*-Ionen nur sehr schwach dissociiert, so wird ebenfalls nur ein Knickpunkt auftreten, der am Endpunkt der Neutralisation liegt, während bis dahin die Leitfähigkeit sich nur wenig ändert. Die Säure verhält sich also wie zwei schwache einbasische Säuren.

Endlich ist ein dritter Fall vorhanden, der am häufigsten vorkommt, nämlich, dass die beiden *H*-Ionen sehr verschieden dissociiert sind. Eine solche Säure wird sich also verhalten, wie die Kombination einer einbasischen starken Säure mit einer schwachen. Sie wird also zwei Knickpunkte zeigen. Denn die Leitfähigkeit wird erst stark sinken bis zur Neutralisation des einen *H*-Ions, dann sich wenig ändern bis zum Verbrauch des gesamten *H*-Gehaltes, und hierauf wieder stärker ansteigen wegen der auftretenden *OH*-Ionen. Bei drei- und mehrwertigen Säuren werden sich ebenso je nach dem Verhältnis der Dissociation der verschiedenen *H*-Ionen mehrere Typen ergeben. Ganz dasselbe, was hier von den Säuren gesagt wurde, gilt mutatis mutandis auch für die Neutralisation von Basen mit Säuren, da ihre elektrische Leitfähigkeit hauptsächlich von den Hydroxylionen herrührt.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch anstellen, wenn es sich um die Neutralisation eines Neutralsalzes handelt, das fähig ist, unter Verbrauch von *H*-Ionen ein kondensiertes Ion zu bilden, wie im Falle des Überganges von Chromat zu Bichromat. Auch hier wird sich die Leitfähigkeit zunächst wenig ändern, da die zugesetzten *H*-Ionen zu besagter Umsetzung gebraucht werden, und erst, wenn sämtliches Chromat in Bichromat verwandelt ist, wird wegen der nun auftretenden freien *H*-Ionen die Kurve beträchtlich ansteigen.

---

[1]) Miolati, loc cit.

[2]) Loc. cit.

### 3. Phosphatkurve.

Als geeignetes Vergleichsobjekt mit der Vanadinsäure erwies sich die Phosphorsäure, die ja der Vanadinsäure in vielen Stücken ähnlich ist und mit ihr dieselben Säuren bildet, nämlich eine Ortho-, Pyro- und Metasäure.

Zuerst wurde als Ausgangsmaterial das sekundäre Natriumphosphat, $Na_2HPO_4.12H_2O$, gewählt. Doch da dieses Salz an der Luft so rasch verwittert, dass die Lösungen nicht mit der nötigen Genauigkeit hergestellt werden konnten, zog man es später vor, die Lösungen synthetisch herzustellen aus Phosphorsäure und kohlensäurefreier Natronlauge. Die hierzu nötige Natronlauge wurde bei diesen und spätern Versuchen nach einer von Paul angegebenen Methode hergestellt. Durch eine doppelt tubulierte Flasche, die mit kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser gefüllt war, wurde durch die eine Öffnung beständig ein starker Strom gereinigten Wasserstoffgases geleitet, während durch die andere Öffnung Natriumstückchen in kurzen Zwischenräumen auf das Wasser geworfen wurden. Kühlen der Gefässwände von aussen verhindert das Ansetzen des Natriums an dieselben und damit ein Zerspringen der Flasche. Die so hergestellte Natronlauge gab beim Titrieren mit Phenolphtaleïn und Methylorange dieselben Werte, enthielt also keine messbaren Mengen von Kohlensäure. Die Normalität der Phosphorsäure wurde gewichtsanalytisch bestimmt als $Mg_2P_2O_7$. Mittels dieser Lösung wurde eine Phosphatlösung hergestellt, welche genau der Formel entsprach: $Na_3PO_4$, und zwar war dieselbe $^1/_{40}$-norm. in Bezug auf $PO_4'''$ und $^3/_{40}$-norm. auf $Na'$.

Die so hergestellte Lösung von Natriumorthophosphat wurde analog den Chromaten mit verschiedenen Mengen Salzsäure versetzt und dann die Leitfähigkeit gemessen. Und zwar wurden je 10 ccm der $^1/_{40}$-norm. $Na_3PO_4$-Lösung mit 0—10 ccm $^1/_{10}$-norm. $HCl$ versetzt und um den Einfluss der Verdünnung zu eliminieren, das Ganze jedesmal auf ein konstantes Volumen von 50 ccm gebracht. Infolge davon war die Kondensation der zu messenden Lösung jedesmal:

$$PO_4'''' = {}^1/_{40} : 5 = 0{\cdot}005\text{-norm.}$$
$$Na' = {}^3/_{40} : 5 = 0{\cdot}015\text{-norm.}$$
$$\text{Je 1 ccm } HCl = {}^1/_{10} : 50 = 0{\cdot}002\text{-norm.}$$

Von diesen 50 ccm Lösung gelangte immer nur ein Teil zur Messung, während der Rest in kleinen mit Gummistopfen verschlossenen Kölbchen im Thermostaten aufbewahrt wurde, um nach 24 Stunden wieder zur Messung zu gelangen. Letzteres geschah, um festzustellen, ob die Neutralisation des Phosphats ein momentan verlaufender Vorgang war oder

Tabelle 1.

| Zugesetzte ccm *HCl* | Spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm | Reaktion der Lösung gegen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Phenolphtaleïn | Methylorange | Kongorot |
| | 0·00 | | | |
| 0·00 | 1828 | rot | gelb | rot |
| 1·01 | 1663 | „ | „ | „ |
| 2·00 | 1493 | „ | „ | „ |
| 2·25 | 1464 | „ | „ | „ |
| 2·49 | 1453 | farblos | „ | „ |
| 2·76 | 1465 | „ | „ | „ |
| 3·01 | 1471 | „ | „ | „ |
| 4·02 | 1490 | „ | „ | „ |
| 4·77 | 1490 | „ | „ | „ |
| 5·00 | 1580 | „ | gelbrot | braun |
| 5·25 | 1730 | „ | rot | „ |
| 6·00 | 2122 | „ | „ | schwach blau |
| 7·00 | 2740 | „ | „ | blau |
| 7·49 | 3040 | „ | „ | „ |
| 9·02 | 4076 | „ | „ | „ |
| 10·04 | 4801 | „ | „ | „ |

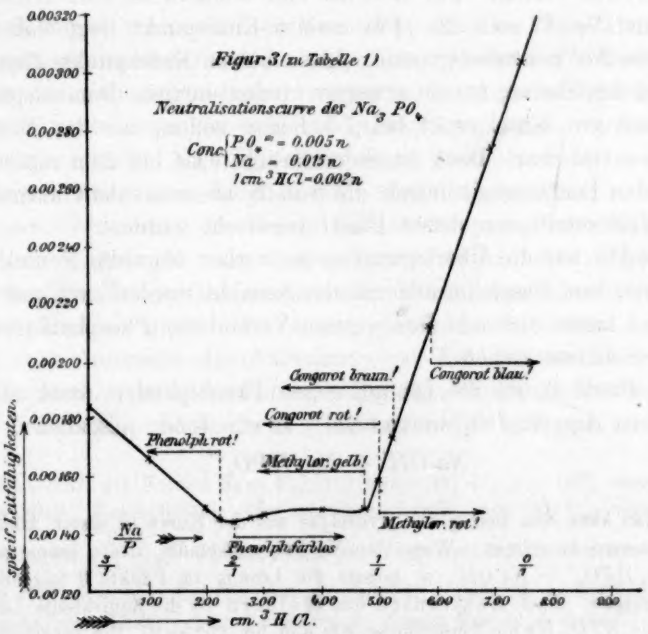



Fig. 3.

ob Zeiterscheinungen auftraten. Auf das luftdichte Verschliessen der Kölbchen wurde deswegen besonderes Gewicht gelegt, weil die Phosphatlösung ziemlich stark alkalisch reagierte, damit die Leitfähigkeit

nicht durch die Kohlensäure der Luft geändert würde. Gleichzeitig wurde, um einen tiefern Einblick in das Wesen der betreffenden Reaktion zu gewinnen, vor jeder Messung die Lösung auf ihr alkalisches oder saures Verhalten mittels Phenolphaleïn, Methylorange und Kongorot geprüft.

Zunächst sehen wir aus der Tabelle 1, dass, im Gegensatz zu der weiter unten erhaltenen Vanadatkurve, bei dem Phosphat keine Zeiterscheinungen auftreten, da die Lage der Kurve sich nach 24 Stunden und noch längerer Zeit nicht änderte. Es soll nun die Bedeutung der einzelnen Knickpunkte der Kurve weiter untersucht werden.

Der erste Knickpunkt liegt bei 2·5 ccm Salzsäurezusatz. Die Konzentration der Lösung ist hier also für $PO_4'''$ = 0·005-norm., $Na^{\cdot}$ = 0·015-norm. und $HCl$ = 0·002.2·5 = 0·005-norm.

Es verhält sich also $Na : Cl = 3 : 1$. Der erste Knickpunkt liegt also genau dort, wo $^1/_3$ der gesamten $Na^{\cdot}$ neutralisiert ist.

Bei Punkt 5 sind die Konzentrationen für $PO_4'''$ und $Na^{\cdot}$ genau dieselben wie vorher. Die $HCl$ ist hier 0·002 . 5 = 0·01-norm. Das Verhältnis $Na : Cl = 3 : 2$. Der zweite Knickpunkt liegt daher dort, wo $^2/_3$ des $Na^{\cdot}$ neutralisiert sind. Diese beiden Knickpunkte liegen also genau an den Stellen, wo sie erwartet werden durften. Dementsprechend hätte noch ein Knickpunkt bei 7·5 liegen sollen, wo das Verhältnis $Na : Cl = 1 : 1$ war. Doch ist es erklärlich, dass bei dem rapiden Ansteigen der Leitfähigkeit durch die von 5 ab massenhaft auftretenden freien Wasserstoffionen dieser Punkt verwischt wurde.

Wenden wir die Überlegungen, die vorher über die Neutralisation von Säuren und Basen im allgemeinen gemacht worden sind, auf diesen Fall an, so lassen sich aus dem weitern Verlauf der Phosphatkurve noch folgende Schlüsse ziehen.

Bei Punkt 0, wo die Lösung gegen Phenolphtaleïn stark alkalisch reagiert, ist das $Na_3PO_4$ weitgehend[1]) in die Ionen gespalten:

$$Na^{\cdot}OH' + Na_2^{\cdot}HPO_4'''.$$

---

[1]) Man kann den Betrag der Hydrolyse aus der Kurve in erster Annäherung folgendermassen berechnen. Wenn das $Na_3PO_4$ vollständig in die Ionen gespalten wäre: $Na_2^{\cdot}HPO_4'' + Na^{\cdot}OH'$, so müsste die Lösung im Punkte 0 folgende Leitfähigkeit zeigen. Nach Kohlrausch und Holborn ist die äquivalente Leitfähigkeit von $Na_2HPO_4$ für die Verdünnung 200 und bei 25° = 97, die spezifische Leitfähigkeit beträgt also $\frac{97.2}{200.10^3}$ = 0·00097 für $^1/_{200}$-norm. $Na_2HPO_4$. Die molekulare Leitfähigkeit von $^1/_{200}$-norm. $NaOH$ bei 25° beträgt 230. Es ist dieser Wert berechnet aus der molekularen Leitfähigkeit der $NaOH$ bei 18° nach den neuesten Angaben von Kohlrausch (Berichte der Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 42,

Es geht dies daraus hervor, dass von 0 bis 2·5 die Leitfähigkeit stark abnimmt, so dass es sich nur um die Neutralisation der vorhandenen freien Natronlauge handelt. Von 2·5 ab tritt dann plötzlich eine Richtungsänderung der Kurve auf, indem die Leitfähigkeit nicht mehr ab, sondern sehr schwach zunimmt. Auch reagiert von diesem Punkt ab die Lösung nicht mehr alkalisch auf Phenolphtaleïn, sondern nur noch auf Methylorange. Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass das Ion $HPO_4''$ nur in sehr geringem Betrage gespalten sein kann in $H_2PO_4' + OH'$, dass vielmehr in der Hauptsache die Neutralisation nach der Gleichung verläuft:

$$HPO_4'' + H' = H_2PO_4'^{1}).$$

Von Punkt 5 ab steigt dann die Leitfähigkeit wegen der auftretenden freien $H$-Ionen plötzlich stark an, und es reagiert die Lösung auch gegen Methylorange sauer. Es zeigt dies, dass von 5 ab die Neutralisation praktisch beendet ist, und das Ion $H_2PO_4'$ nicht weiter zerfällt.

### 4. Vanadatkurve.

Nach diesen vorbereitenden Versuchen mit den Phosphaten konnte zur Untersuchung der Vanadate geschritten werden. Da das Ammoniumsalz der Vanadinsäure aber wegen seines Ammoniakgehaltes sich zu Leitfähigkeitsmessungen schlecht eignete, so wurde versucht, das Natriumorthovanadat, $Na_3VO_4$, herzustellen. Doch da dieses so schlecht kristallisierte, dass es unmöglich war, dasselbe genügend rein darzustellen, so wurde auch in diesem Falle eine synthetische Herstellung der Lösung vorgezogen. Zu diesem Zwecke wurde das $NH_4VO_3$ mit entsprechenden Mengen kohlensäurefreier Natronlauge gekocht und während des Kochens durch die Lösung ein kohlensäurefreier Luftstrom geleitet, um einerseits die Aufnahme von Kohlensäure zu verhüten, dann aber auch, um das Ammoniak völlig aus der Lösung fortzuschaffen. Die so hergestellte Lösung von Natriumvanadat entsprach genau der

1026. 1901), nach der Formel $K_t = K_{18}\,[1 + \alpha\,(t-18) + \beta\,(t-18)^2]$, wobei $K_{18} = 203$, $\alpha = 0{\cdot}0191$, $\beta = 0{\cdot}000028$. Die spezifische Leitfähigkeit von $^1/_{200}$-norm. $NaOH$ beträgt demnach $\frac{230}{200.10^3} = 0{\cdot}00115$ rez. Ohm. Insgesamt müsste sich also bei vollständiger Hydrolyse eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}00115 + 0{\cdot}00097 = 0{\cdot}00212$ ergeben. Da die spezifische Leitfähigkeit der Kurve in diesem Punkte $= 0{\cdot}00183$ rez. Ohm ist, so beträgt die Hydrolyse rund 90%.

[1]) Den Betrag der Hydrolyse auch für diesen Kurvenpunkt zu berechnen, würde zwecklos sein, da das gebildete Chlornatrium die Dissociation der Phosphate in schwer kontrollierbarer Weise beeinflusst, so dass zu fürchten war, dass die hieraus sich ergebenden Fehlerquellen den Betrag der Hydrolyse übersteigen würden.

Formel $Na_3VO_4$ und war ebenso wie beim Phosphat $^3/_{40}$-norm. in Bezug auf $Na'$ und $^1/_{40}$-norm. auf $VO'''$.

Von dieser Lösung wurden dann, analog wie bei der Phosphorsäure, je 10 ccm mit steigenden Mengen Salzsäure versetzt und die Lösung auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm gebracht. Die betreffenden Konzentrationen betrugen daher: $V = 0{\cdot}005$-norm., $Na' = 0{\cdot}015$-norm., 1 ccm $HCl = 0{\cdot}002$-norm. Ebenso gelangte von diesen Lösungen immer nur ein Teil zur Messung, während der Rest nach 24 Stunden nochmals untersucht wurde.

Da die Vanadatlösungen sich auf Zusatz von Säure stark gelb färbten, so wurde als Indikator an Stelle von Methylorange das Kongorot gewählt, weil im andern Falle der Farbenumschlag nicht deutlich genug war. Das Kongorot ist, wie aus Versuchen festgestellt wurde, ein Indikator von ungefähr demselben Charakter, wie das Methylorange.

Der auffälligste Unterschied der Vanadatkurve gegen die Phosphatkurve ist der, dass sich die Leitfähigkeit nach 24 Stunden stark verschoben hat. Es zeigt dies, dass die Neutralisation kein direkt verlaufender Vorgang ist, sondern dass Zwischenprodukte entstehen, deren Bildung oder Verschwinden eine gewisse messbare Zeit erfordert. Dass solche Zwischenreaktionen stattfinden mussten, war auch schon rein äusserlich zu sehen. Denn die völlig farblose Lösung von $Na_3VO_4$ gab auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure sofort eine intensive gelbe Färbung. Doch blieb diese Gelbfärbung nicht bestehen, sondern verschwand nach mehrern Stunden wieder völlig. Erst bei einem Salzsäurezusatz von 5 ccm verschwindet die gelbe Farbe der Lösung auch nach längerer Zeit nicht mehr und nimmt dann bis ungefähr 7 ccm Salzsäure noch an Intensität zu. Aber schon bei 8 ccm $HCl$ wird die Gelbfärbung immer schwächer und geht bei weiterm Säurezusatz immer mehr zurück, ohne jedoch wie im ersten Teil der Kurve vollständig zu verschwinden.

Einen gewissen Anhaltspunkt für diese Änderung der Gelbfärbung nach 24 Stunden bekommen wir, wenn wir die gleichzeitig gemessenen Reaktionen der Lösung gegen Phenolphtaleïn und Kongorot betrachten. Wir sehen, dass dort, wo die Gelbfärbung der Lösung nach 24 Stunden wieder verschwindet (von 0 bis 5), die Lösung alkalisch reagiert gegen Phenolphtaleïn. Dort, wo die Gelbfärbung der Lösung auch nach 24 Stunden nicht verschwunden ist, ist dieselbe neutral oder sehr schwach basisch. Von Punkt 7 ab, wo die Gelbfärbung wieder abnimmt, ist die Lösung deutlich sauer. Hieraus können wir schliessen, dass bei der Neutralisation der Vanadate mit verdünnten starken Säuren sofort gelbe Ionen entstehen, die aber empfindlich sind sowohl gegen freie Hydroxyl-

Tabelle 2.

| ccm HCl | Leitfähigkeit sofort gemessen: Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen Phenolphtaleïn | Reaktion gegen Kongorot | Leitfähigkeit nach 24 Stunden gemessen: Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen Phenolphtaleïn | Reaktion gegen Kongorot |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 2078 | farblos | stark rot | rot | 2076 | farblos | stark rot | rot |
| 1·03 | 1932 | gelb | „ | „ | 1840 | „ | „ | „ |
| 2·00 | 1822 | „ | „ | „ | 1637 | „ | „ | „ |
| 2·34 | — | „ | „ | „ | 1583 | „ | „ | „ |
| 2·71 | — | „ | „ | „ | 1571 | „ | rot | „ |
| 2·98 | 1744 | „ | „ | „ | 1581 | „ | „ | „ |
| 3·97 | 1615 | „ | „ | „ | 1622 | „ | schwach rot | „ |
| 4·51 | — | „ | rot | „ | 1647 | „ | „ | „ |
| 4·99 | 1619 | „ | „ | „ | 1662 | „ | farblos | „ |
| 5·27 | — | „ | schwach rot | „ | 1672 | schwach gelb | „ | „ |
| 6·00 | 1670 | stark gelb | farblos | „ | 1690 | gelb | „ | „ |
| 6·33 | — | „ | „ | „ | 1708 | stark gelb | „ | „ |
| 6·66 | — | „ | „ | braun | 1800 | „ | „ | braun |
| 7·00 | 1905 | „ | „ | blau | 1944 | „ | „ | blau |
| 8·00 | 2550 | „ | „ | „ | 2450 | abnehmende | „ | „ |
| 10·00 | 3735 | „ | „ | „ | 3494 | Gelbfärbung | „ | „ |

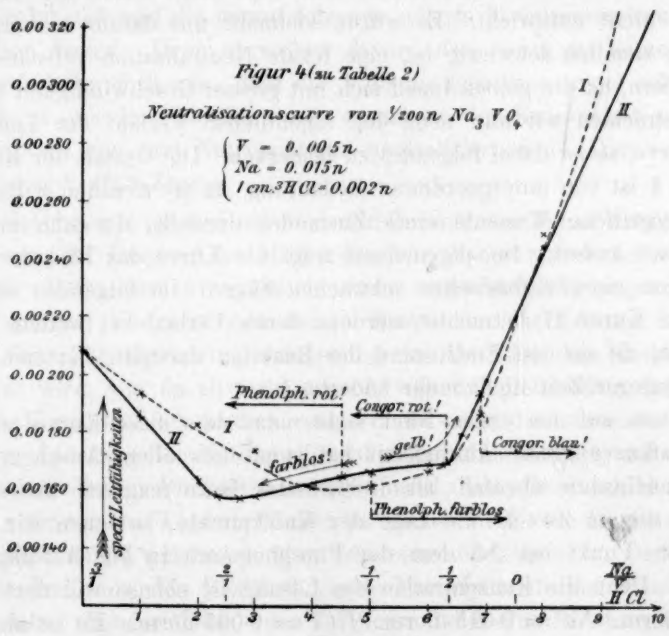



Fig. 4.

ionen als auch gegen Wasserstoffionen, und längere Zeit nicht neben diesen bestehen können. Und zwar ist ihre Unbeständigkeit gegen *OH-*

Ionen bedeutend grösser als gegen *H*-Ionen, da die Gelbfärbung schon bei sehr geringem Überschuss von *OH*-Ionen vollständig wieder verschwindet, während auch bei ziemlich erheblichem Säureüberschuss nur ein langsames Zurückgehen der Gelbfärbung auftritt.

Die auffallende Tatsache, dass die gelben Ionen trotz ihrer grossen Empfindlichkeit gegen $OH'$ auch dort entstehen, wo die Lösung stark alkalisch ist, um dann später wieder zu verschwinden, würde sich am einfachsten so erklären lassen, dass dort, wo die Salzsäure mit der Lösung in Berührung kommt, eine lokale Neutralisation erfolgt. Hierdurch wird die Bildung der gelben Ionen ermöglicht, die aber durch die überschüssigen $OH'$ wieder rückgängig gemacht wird. Es wurden infolge dessen auch Versuche angestellt, um eine solche lokale Neutralisation nach Möglichkeit zu verhüten.

Die Salzsäure wurde tropfenweise unter starkem Rühren der Vanadatlösung zugesetzt. Trotzdem trat nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure die Gelbfärbung auf, und ein Einfluss des Rührens konnte nicht festgestellt werden. Doch darf man aus dem negativen Resultat dieses Versuches noch nicht schliessen, dass obige Erklärung den Tatsachen nicht entspricht. Es würde vielmehr nur daraus hervorgehen, dass es ziemlich schwierig ist, eine lokale Neutralisation vollständig zu verhindern, da die gelben Ionen sich mit grosser Geschwindigkeit bilden.

Betrachten wir nun noch den eigentlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve, so ist dabei folgendes zu bemerken. Die Gestalt der Kurve I in Fig. 4 ist von untergeordneter Bedeutung, da sie ziemlich willkürlich herausgegriffene Momente eines Zustandes darstellt, der sich mit der Zeit rasch ändert. Im allgemeinen zeigt die Kurve das Bild der Neutralisation einer einbasischen schwachen Säure. Im folgenden soll daher nur Kurve II betrachtet werden, deren Verlauf bei weitem wichtiger ist, da sie den Endzustand der Reaktion darstellt, der sich auch nach längerer Zeit nicht mehr änderte.

Schon auf den ersten Blick sieht man, dass diese Kurve mit der Phosphatkurve grosse Ähnlichkeit hat, und dass allem Anschein nach die Vanadinsäure ebenfalls als dreibasische Säure reagiert. Betrachten wir zu diesem Zwecke die Lage der Knickpunkte, so sehen wir, dass der erste Punkt bei 2·5 dem der Phosphorsäure in Fig. 3 völlig entspricht. Denn die Konzentration der Lösung ist ebenso wie dort $V' =$ 0·005-norm., $Na' =$ 0·015-norm., $HCl =$ 0·005-norm. Es ist also bei Punkt 2·5 genau $^1/_3$ des Natriums neutralisiert. Da ferner die Lösung bei 0 stark alkalisch reagiert, und auch die Leitfähigkeit von 0 bis 2·5 rasch abnimmt, so können wir hieraus ebenso wie bei der Phosphor-

säure schliessen, dass das $Na_3VO_4$ weitgehend in die Ionen zerfallen ist: $Na_2^{\cdot}HVO_4'' + Na^{\cdot}OH'$. Dass die Leitfähigkeit von 2·5 bis 5·0 nicht mehr ab, sondern langsam zunimmt, deutet darauf hin, dass die Hydrolyse der Ionen $HVO_4''$ in $H_2VO_4' + OH'$ nur in sehr geringem Grade erfolgen kann, und die Neutralisation nach der Formel erfolgt:

$$HVO_4'' + H^{\cdot} = H_2VO_4'.$$

Im Punkte 5 sind dann die Ionen vorhanden: $2Na^{\cdot}Cl' + Na^{\cdot}H_2VO_4'$.

Wenn die Analogie mit der Phosphorsäure weiter ginge, so müsste von 5 ab, wo genau $^2/_3$ des Natriums neutralisiert sind, die Leitfähigkeit rapid ansteigen. Nun sehen wir aber, dass die Leitfähigkeit sich auch weiterhin nur wenig ändert, und erst in der Gegend von 6·3 plötzlich stark zunimmt. Es hat daher den Anschein, als ob unsere Voraussetzung, die Vanadinsäure reagiere analog der Phosphorsäure als dreibasische Säure, falsch sei. Denn selbst wenn man annähme, dass die Vanadinsäure eine erheblich schwächere Säure wäre, als die Phosphorsäure, und demnach die Ionen $H_2VO_4'$ weiter zerfallen würden in $H_3VO_4 + OH'$, so würde sich dadurch das langsame Ansteigen der Kurve bis 6·3 und die darauf folgende scharfe Richtungsänderung nicht erklären lassen. Denn abgesehen davon, dass sonst gar keine Andeutungen dafür vorliegen, dass die Vanadinsäure eine soviel schwächere Säure ist, als die Phosphorsäure, so müsste der Knickpunkt auch dort liegen, wo alle drei Natriumatome neutralisiert sind. Dies wäre aber bei 7·5 ccm $HCl$-Zusatz.

Bei dieser Ungewissheit über den Zustand der Vanadinsäure kommt uns nun ein Umstand zu Hilfe, den wir bisher ausser acht gelassen haben. Betrachten wir nämlich einen Augenblick die gegen Phenolphtaleïn und Kongorot gemessenen Reaktionen der Lösung, so sehen wir, dass Phenolphtaleïn, welches bis in die Nähe des Punktes 5 rot gefärbt wird, von da ab farblos wird, während gleichzeitig die Lösung gegen Kongorot noch basisch reagiert. Es zeigt dies deutlich, dass bei 5 eine Änderung der Hydroxylionenkonzentration eintritt, und dass dieselbe von diesem Punkte ab so klein wird, dass die durch die Hydrolyse auftretenden Wasserstoffionen im stande sind, eine Dissociation des Phenolphtaleïns, welches ja eine sehr schwache Säure ist, zu verhüten. Diese Änderung der Reaktion gegen Phenolphtaleïn bei Punkt 5 besagt daher ebensoviel, als wenn an dieser Stelle eine Richtungsänderung in der Kurve stattfände. Wir sehen daher, dass nicht nur dem Punkt 2·5, sondern auch 5 der Phosphatkurve ein ganz analoger Punkt der Vanadatkurve entspricht, und damit ist es sehr wahrscheinlich geworden,

dass wir in der Vanadinsäure ebenfalls eine dreibasische Säure vor uns haben.

Was nun das weitere langsame Ansteigen der Kurve bei 6·3 betrifft, so können wir vorläufig nur so viel sagen, als dass hier ein Vorgang stattfindet, der jedenfalls bei der Phosphorsäure nicht vorhanden ist, und der auch nicht auf der Bildung von undissociierter Vanadinsäure beruht. Nur so viel ist sicher, dass der dort sich abspielende Vorgang Wasserstoffionen verbraucht, da sonst die Leitfähigkeit von 5 ab stark ansteigen müsste.

Betrachten wir nun die Farbe der Lösung, so sehen wir, dass, während bis 5 die Flüssigkeit völlig farblos ist, von diesem Punkte ab eine intensive Gelbfärbung auftritt. Wir können hieraus schliessen, dass die Bildung der gelben Ionen die Ursache für das Verschwinden der Wasserstoffionen ist, dass dieselben zu ihrer Entstehung also Wasserstoffionen verbrauchen. Hiermit würde auch die Beobachtung im Einklang stehen, dass die Neutralität der Kurve sich nach 24 Stunden nach der sauren Seite hin verschoben hat. Denn bei der Anfangsleitfähigkeitskurve wird Phenolphtaleïn noch weit über Punkt 5 hinaus rot gefärbt, während nach Verlauf von 24 Stunden in diesem Punkt die Lösung bereits farblos ist. Es erklärt sich dies folgendermassen. Da sich auf Zusatz von Säure sofort gelbe Ionen bilden, die also Wasserstoffionen verbrauchen, so muss, wenn nach 24 Stunden die gelben Ionen verschwunden und damit die Wasserstoffionen wieder frei geworden sind, die Lösung notwendig saurer reagieren, als vorher.

Es entsteht nun naturgemäss die Frage, wie man sich eine Entstehung der gelben Ionen unter Verbrauch von *H*-Ionen zu denken hat. Eine Antwort hierauf werden wir leicht erhalten, wenn wir uns vergegenwärtigen, unter welchen Voraussetzungen die Untersuchungen über die Vanadate eigentlich angestellt wurden. Man ging dabei von der Ansicht aus, dass die beim Kochen der Lösung von $NH_4VO_3$ entstehende Gelbfärbung von der Bildung eines kondensierten Anions unter Verbrauch von Wasserstoffion herrühren könnte, ähnlich wie es bei der Chromsäure der Fall ist. Bei letzterer konnte dieser Vorgang auch messend verfolgt werden, da Wasserstoffionen dabei verschwinden. Ein Vergleich der Chromatkurve mit der Vanadatkurve zeigt nun, dass unser Analogieschluss in der Tat bestätigt wurde, und dass von Punkt 5 ab bei der Vanadinsäure ein ganz ähnlicher Vorgang vor sich geht, wie bei der Phosphorsäure. Nur liegt in diesem Falle der Vorgang nicht so offenkundig vor uns, da er viel komplizierter ist.

Was nun die Zusammensetzung der gelben Ionen anbetrifft, so ist

die Kurve ebenfalls im stande, uns nähere Auskunft darüber zu geben. Denn diese Zusammensetzung wird sich richten nach dem Verhältnis der verbrauchten *H*-Ionen zu den vorhandenen *V*-Ionen. Bei Punkt 5 sind die Vanadationen in der Form vorhanden: $H_2VO_4'$, und zwar ist die Lösung in Bezug hierauf 0·005-norm. Nimmt man nun an, dass, wie aus der Kurve hervorgeht, die ersten freien *H*-Ionen bei 6·25 auftreten, so würden zur Bildung der gelben Ionen, die von 5 bis 6·25 vor sich geht, 1·25 ccm *HCl* verbraucht sein. Dies würde einer Konzentration von $0{\cdot}002 \,.\, 1{\cdot}25 = 0{\cdot}0025$-norm. *HCl* entsprechen. Das Verhältnis $H_2VO_4' : H' = 0{\cdot}005 : 0{\cdot}0025 = 2 : 1$. Oder wenn wir das doppelte Verhältnis 4 : 2 wählen, um ein ganzes Mol Wasser austreten lassen zu können, so entspräche dieses Verhältnis der Formel:

$$4H_2VO_4' + 2H' = H_8V_4O_{15}'' + H_2O = V_4O_{11}'' + 5H_2O.$$

Das Salz einer solchen Säure ist nun in der Tat bekannt. Es ist die bereits von v. Hauer entdeckte Tetravanadinsäure, der die Formel zugeschrieben wird: $H_2V_4O_{11}$. Obwohl nun das Entstehen dieser Säure aus manchen Gründen ziemlich wahrscheinlich ist, so bietet doch die Leitfähigkeit allein kein genügendes Mittel, die Zusammensetzung derselben sicher zu bestimmen. Denn da nur das Verhältnis $V : H$ hierdurch bestimmt ist, wäre es ebensogut möglich, dass noch eine kompliziertere Säure, etwa mit 6 oder 8 Atomen *V*, entstände, von denen ja auch schon einige Salze im festen Zustand bekannt sind. Sichern Aufschluss hierüber werden erst die Molekulargewichtsbestimmungen geben, die weiter unten mitgeteilt werden sollen.

Wenn nun auch vorläufig angenommen werden soll, dass die entstehenden gelben Ionen der Tetravanadinsäure angehören, so bedarf dennoch der weitere Verlauf der Kurve bis 10 der Aufklärung. Denn die gelbe Farbe der Lösung, die in der Gegend von 6·25 am stärksten ist, geht bei weiterm Säurezusatz schon bald wieder zurück, und auch die Leitfähigkeit ist in diesem Teil der Kurve nach 24 Stunden gesunken. Es zeigt dies, dass die $V_4O_{11}$-Ionen auch gegen überschüssige *H*-Ionen nicht beständig sind. Welcher Vorgang dort vor sich geht, ob sich unter weiterm Verbrauch von Wasserstoffionen eine kompliziertere Säure bildet, oder ob die Abnahme der Gelbfärbung nur auf einer Zurückdrängung der Dissociation der Tetravanadinsäure durch die überschüssigen Wasserstoffionen zurückzuführen ist, soll erst weiter unten erörtert werden, wenn das Vorhandensein der $V_4O_{11}$-Ionen gesichert ist.

### III. Umkehrbarkeit der Neutralisationskurve des Vanadats.

Es war aus verschiedenen Gründen von Interesse, zu sehen, ob die Bildung der gelben Ionen eine vollständig umkehrbare Reaktion sei, d. h. also, ob sich, wenn man zu einer angesäuerten Lösung des Vanadats Natronlauge in steigenden Mengen zusetzte, ebensolche zeitlichen Unterschiede in der Leitfähigkeit bemerkbar machen würden.

Zu diesem Zwecke wurden 100 ccm der $^1/_{40}$-norm. Lösung $Na_3VO_4$ mit einem gleichen Volumen $^1/_{10}$-norm. $HCl$ versetzt, so dass die Zusammensetzung der Lösung genau dem Punkt 10 in der Kurve 4 entsprach. Die Lösung, die gleich nach dem Mischen eine starke Gelbfärbung zeigte, wurde erst 24 Stunden im Thermostaten aufbewahrt, damit die infolge der überschüssigen Wasserstoffionen eingetretene Reaktion erst vollständig verlaufen konnte. Nach dieser Zeit war die Gelbfärbung etwas schwächer geworden. Damit die Konzentration der $V$-Ionen dieselbe war, wie bei den übrigen Messungen, wurden jedesmal 20 ccm der Lösung angewandt, mit verschiedenen Mengen $NaOH$ versetzt und auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm gebracht. Von diesen 50 ccm gelangte wieder ein Teil sofort zur Messung, während der Rest in luftdicht verschlossenen Kölbchen im Thermostaten aufbewahrt und nach 24 Stunden nochmal gemessen wurde.

Tabelle 3.

| ccm $NaOH$ | Spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | | Spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Phenolphtalein | Kongorot | | | Phenolphtalein | Kongorot |
| | 0·00 | | | | 0·00 | | | |
| 0·00 | 3473 | gelb | farblos | blau | 3438 | gelb | farblos | blau |
| 1·10 | 3124 | „ | „ | „ | 3124 | „ | „ | „ |
| 2·30 | 2757 | „ | „ | „ | 2757 | „ | „ | „ |
| 3·46 | 2469 | „ | „ | braun | 2501 | „ | „ | braun |
| 4·08 | 2540 | „ | schwach rot | rot | 2580 | „ | „ | rot |
| 4·58 | 2675 | „ | rot | „ | 2690 | schwach gelb | „ | „ |
| 5·78 | 3158 | „ | „ | „ | 2900 | farblos | schwach rot | „ |
| 6·90 | 3613 | „ | „ | „ | 3092 | „ | rot | „ |
| 8·05 | 4076 | „ | „ | „ | 3402 | „ | „ | „ |
| 9·20 | 4585 | „ | stark rot | „ | 3886 | „ | „ | „ |
| 11·37 | 5645 | „ | „ | „ | 4908 | „ | „ | „ |

Aus der Kongruenz der Verschiebung der Leitfähigkeit binnen 24 Stunden bei der sauern und basischen Vanadatkurve geht zur Genüge hervor, dass die Bildung der gelben Ionen eine vollkommen umkehrbare Reaktion ist.

Ferner zeigt der Verlauf der Kurve II, dass sie die direkte Umkehrung der Endleitfähigkeitskurve der basischen Vanadatlösung ist und

ihr in allen Stücken völlig entspricht. Von Punkt 0—3·75 (10→6·25) — die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die entsprechenden Punkte der basischen Vanadatlösung — findet hauptsächlich die Neutralisation der überschüssigen Salzsäure statt. Von 3·3—5·0 (6·7→5·0) geht dann die Rückbildung der gelben Ionen zu $NaH_2VO_4$ vor sich. Der Punkt 5·0 ist hier, wie in der andern Kurve dadurch bestimmt, dass in seiner Nähe die Reaktion gegen Phenolphtaleïn umschlägt. Von 5→7·5 (5·0→2·5) tritt dann noch ein teilweiser Verbrauch der Natronlauge zur Bildung der Ionen $Na_2'HVO_4''$ ein. Das starke Ansteigen der Kurve von 7·5—10·0 (2·5→0) zeigt, dass der Verbrauch der $NaOH$ beendet ist, und der Überschuss als freies Alkali in der Lösung besteht.

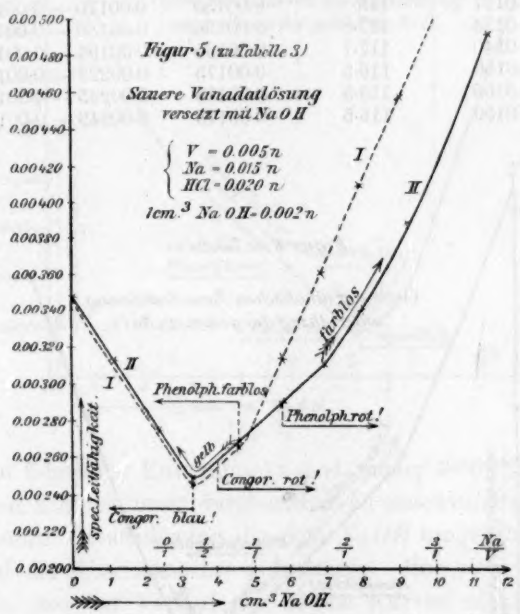


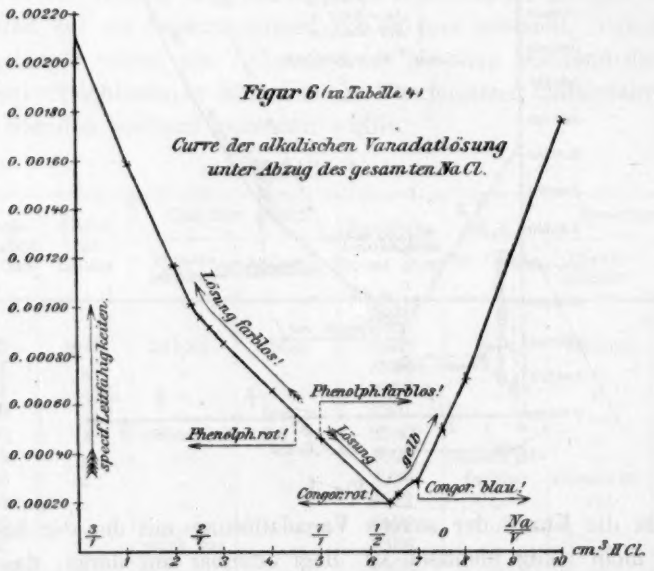

Fig. 5.

Dass die Kurve der sauern Vanadatlösung mit der der basischen Lösung nicht völlig identisch ist, liegt offenbar nur daran, dass beide Kurven sich durch einen verschiedenen Gehalt an $NaCl$ unterscheiden. Es war daher vorauszusehen, dass, wenn man in beiden Kurven die spezifische Leitfähigkeit des gebildeten $NaCl$ von der Gesamtleitfähigkeit abziehen würde, die beiden Leitfähigkeitskurven zusammenfallen müssten, da dann in beiden Fällen nur die Neutralisationskurve der Vanadinsäure allein übrig bleibt. Im folgenden ist dieser Abzug von $NaCl$ an beiden Kurven ausgeführt.

Tabelle 4.

Abzug des gebildeten *NaCl* in der Kurve der basischen Vanadatlösung.

| ccm *HCl* | Gebildete Menge *NaCl* | Äquivalente Leitfähigkeit *NaCl* | Spezifische Leitfähigkeit *NaCl* | Spezifische Leitfähigkeit der Kurve minus spezifische Leitfähigkeit *NaCl* |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | — | — | — | 0·00208 |
| 1·00 | 0·0020 | 124 | 0·00025 | 0·00184 — 0·00025 = 0·00159 |
| 2·00 | 0·0040 | 121 | 0·00048 | 0·00164 — 0·00048 = 0·00116 |
| 2·34 | 0·0047 | 121 | 0·00056 | 0·00158 — 0·00056 = 0·00102 |
| 2·71 | 0·0054 | 120·6 | 0·00066 | 0·00157 — 0·00066 = 0·00091 |
| 3·00 | 0·0060 | 120·5 | 0·00072 | 0·00158 — 0·00072 = 0·00086 |
| 4·00 | 0·0080 | 119·7 | 0·00096 | 0·00162 — 0·00096 = 0·00066 |
| 5·00 | 0·0100 | 119 | 0·00119 | 0·00166 — 0·00119 = 0·00047 |
| 6·00 | 0·0120 | 118·2 | 0·00142 | 0·00169 — 0·00142 = 0·00027 |
| 6·33 | 0·0127 | 118 | 0·00150 | 0·00170 — 0·00150 = 0·00020 |
| 6·66 | 0·0133 | 117·8 | 0·00156 | 0·00180 — 0·00156 = 0·00024 |
| 7·00 | 0·0140 | 117·7 | 0·00165 | 0·00194 — 0·00165 = 0·00029 |
| 7·50 | 0·0150 | 116·5 | 0·00175 | 0·00223 — 0·00175 = 0·00048 |
| 8·00 | 0·0150 | 116·5 | 0·00175 | 0·00245 — 0·00175 = 0·00070 |
| 10·00 | 0·0150 | 116·5 | 0·00175 | 0·00349 — 0·00175 = 0·00174 |




*Figur 6* (zu Tabelle 4)

*Curve der alkalischen Vanadatlösung unter Abzug des gesamten NaCl.*

Fig. 6.

Abzug des gebildeten *NaCl* in der Kurve der sauern Vanadatlösung.

Die Lösung enthält je 0·015-norm. *Na'* und 0·020-norm. *Cl'*. 1 ccm *NaOH* = 0·002-norm. Die Bildung des *NaCl* geht also bis 2·5 ccm *NaOH* vor sich.

Die äquivalente Leitfähigkeit des *NaCl* für die Verdünnung 0·015- bis 0·020-normal beträgt im Mittel 116.

Tabelle 5.

| ccm *NaOH* | Konzentration des *NaCl* | Spezifische Leitfähigkeit des *NaCl* | Spezifische Leitfähigkeit der Kurve minus spezifische Leitfähigkeit des *NaCl* |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·015 | 0·00174 | 0·00344 — 0·00174 = 0·00170 |
| 1·00 | 0·017 | 0·00197 | 0·00313 — 0·00197 = 0·00116 |
| 2·00 | 0·019 | 0·00220 | 0·00284 — 0·00220 = 0·00064 |
| 2·50 | 0·020 | 0·00232 | 0·00269 — 0·00232 = 0·00037 |

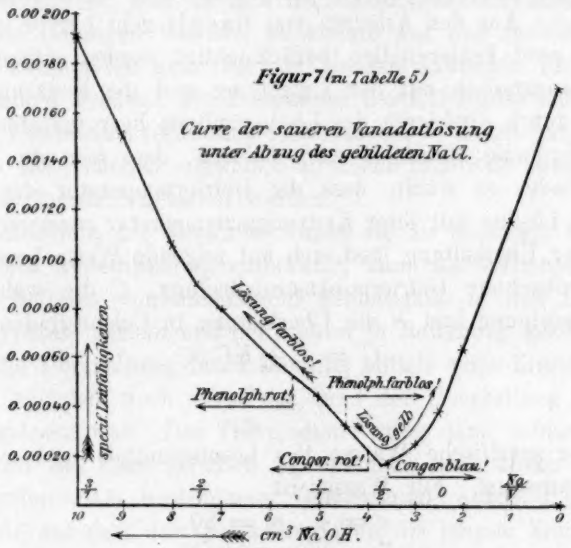



Fig. 7.

Für jeden folgenden Kurvenpunkt sind immer 0·002 32 abzuziehen. Um die beiden Kurven direkt vergleichbar zu machen, wurden bei der Kurve der sauern Vanadatlösung die ccm *NaOH* umgekehrt von rechts nach links auf der Abscissenachse aufgetragen. Man sieht infolgedessen recht deutlich, dass der Verlauf der beiden Kurven nicht nur ähnlich, sondern in allen Stücken identisch ist. So sind nicht nur die spezifischen Leitfähigkeiten in fast allen Punkten dieselben, sondern auch die Reaktionen gegen Phenolphtaleïn und Kongorot vollkommen gleich.

### IV. Molekulargewichtsbestimmungen.

Wenn wir auch schon aus dem Verlauf der Neutralisationskurve des $Na_3VO_4$ manche Schlüsse auf das Verhalten der verschiedenen Vanadinsäuren in Lösung ziehen konnten, so werden wir volle Gewissheit über ihre Zusammensetzung doch erst erhalten können, wenn wir die Molekulargewichte der verschiedenen Lösungen bestimmen. Solche

Bestimmungen nach der Gefriermethode wurden gemacht mit Lösungen, deren Zusammensetzung den Kurvenpunkten 2·5, 5·0 + 6·25 in Fig. 4 entsprach, wo also die Konzentrationen $V$: $Na$ sich verhielten, wie 1 : 2, 1 : 1 + 1 : $^1/_2$.

### 1. Methode.

Zur Erreichung einer grössern Genauigkeit wurde eine von den gewöhnlichen Laboratoriumsbestimmungen etwas abweichende Methode angewandt[1]). Aus den Arbeiten von Raoult geht hervor, dass hierbei besonders zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden müssen, nämlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Konzentrationsänderung, die durch Ausfrieren des Lösungsmittels hervorgerufen wird. Die erste Fehlerquelle eliminiert man dadurch, dass man die Temperatur des Kältebades so wählt, dass die Gefriertemperatur der zu untersuchenden Lösung mit ihrer Konvergenztemperatur zusammenfällt. Der Einfluss der Überkaltung lässt sich auf folgende Weise berechnen. Ist $C'$ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, $C$ die wahre Gefrierpunktserniedrigung und $S$ die Überkaltung in Celsiusgraden, so ist:

$$C' = C + KC.S.$$

$$K = \frac{c}{w},$$

wenn $c$ die spezifische Wärme des Lösungsmittels und $w$ seine Erstarrungswärme ist. Für Wasser ist:

$$c = 1, \quad w = 80,$$

also: $$K = {}^1/_{80} = 0{\cdot}0125.$$

In dem Korrektionsglied $KCS$ wird man ohne grosse Abweichung $C$ ersetzen können durch $C'$ und erhält dann die für die Praxis brauchbare Formel: $$C = C'(1 - KS).$$

Die Versuchsanordnung war folgende. Das mit einem Luftmantel umgebene Gefriergefäss tauchte in ein grösseres Gefäss mit verdünnter Salzlösung, in die nach Bedarf Eisstückchen gebracht wurden. Zwecks besserer Isolierung war dieses eigentliche Kältebad noch mit einem Mantel von gestossenem Eis umgeben. Um auch die Wärmeleitung an der obern Seite abzuschwächen, war hier der ganze Apparat durch eine dicke Filzplatte tunlichst geschützt. Die Rührung sowohl im Gefriergefäss, als auch im Kältebad erfolgte mechanisch. Um die beim Rühren entwickelte Wärme vernachlässigen zu können, wurde die Rührge-

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch. — Raoult, Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898). — Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. **15**, 631 (1894). — Wilderman, Diese Zeitschr. **19**, 63 (1896). — Loomis, Wied. Ann. **51**, 500 (1894).

schwindigkeit bei allen Versuchen konstant gehalten und betrug einen Hub in der Sekunde. Aus Vorversuchen ergab sich, dass bei gegebener Rührgeschwindigkeit und einer Flüssigkeitsmenge von 35 ccm im Gefriergefäss die Temperatur des Kältebades bei $-0{\cdot}3^0$ liegen musste, wenn für reines Wasser obige Bedingung erfüllt und die Konvergenztemperatur mit der Gefriertemperatur zusammenfallen sollte. Da innerhalb enger Grenzen sich die Konvergenztemperatur parallel der Badtemperatur verschiebt, und es sich bei nachfolgenden Versuchen nur um verdünnte Lösungen handelt, so konnte aus den provisorisch ermittelten Gefrierpunkten auch für die übrigen Lösungen die Badtemperatur berechnet werden. Die Temperatur des Kältebades konnte unter Anwendung verschieden verdünnter Salzlösungen, in denen unter dauerndem Rühren Eisstückchen schwammen, leicht innerhalb einiger Hundertstel Grade konstant gehalten werden.

Bei Ausführung der Versuche wurde die zu messende Lösung in einer besondern Kältemischung unterkühlt, dann das Gefriergefäss nach sorgfältigem Befreien von anhaftender Feuchtigkeit in den Luftmantel des Gefrierapparats gestellt und der Rührer in Bewegung gesetzt. Dann erst wurde die Überkaltung durch Impfung mittels eines Eiskriställchens aufgehoben, nachdem noch zuvor der Grad der Überkaltung am Thermometer abgelesen war. Das Thermometer stieg dann infolge der Erstarrungswärme des Eises plötzlich an, um dann nach kurzer Zeit konstant zu werden. Als beobachteter Gefrierpunkt wurde der Teil der Skala gewählt, auf dem der Quecksilberfaden die längste Zeit einstand. Die Lage der Nullpunkte für reines Wasser wurde vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt. Im übrigen wurden von jeder Lösung zwei Bestimmungen gemacht und der Mittelwert von denselben genommen. Die zu messenden Lösungen entsprachen, wie schon erwähnt, in ihrer Zusammensetzung $V:Na$ genau den Kurvenpunkten 2·5, 5·0 und 6·25 in Fig. 4. Nur war ihre Konzentration etwas stärker, und zwar war ihr Gehalt an $V'$ bei allen Lösungen 0·1-normal.

### 2. Lösung von $^1/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$.

Gefrierpunkt von $^1/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$.

Die Lösung wurde hergestellt durch Kochen von $^2/_{10}$-norm. kohlensäurefreier $NaOH$ mit $^1/_{10}$ Mol. $NH_4VO_3$ unter den nötigen Vorsichtsmassregeln.

Es soll diese Lösung zugleich als ausführliches Beispiel dafür dienen, wie die Beobachtung der Gefriertemperatur näher ausgeführt, und in welcher Weise die Korrektion angebracht wurde. Bei den übrigen Lö-

sungen sollen die ausführlichern Tabellen der Raumersparnis wegen fortgelassen und direkt die Werte für die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung $C$ angegeben werden.

Tabelle 6.

| a. | | | b. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aussentemperatur | *Beckmann*-Thermometer | Zeit | Aussentemperatur | *Beckmann*-Thermometer | Zeit |
| — 0·72 | 4·70 | 6h 13′ | — 0·70 | 4·85 | 6h 51′ |
| | Geimpft: | | | Geimpft: | |
| — 0·72 | 5·538 | 6h 15′ | | 5·530 | 53′ |
| | 5·538 | 17′ | — 0·70 | 5·538 | 54′ |
| — 0·72 | 5·537 | 18′ | | 5·538 | 55′ |
| — 0·71 | 5·536 | 19′ | | 5·536 | 57′ |
| | 5·534 | 21′ | — 0·70 | 5·535 | 58′ |
| — 0·71 | 5·532 | 23′ | | 5·533 | 7h 00 |
| | 5·530 | 25′ | | 5·532 | 02′ |
| | 5·530 | 27′ | — 0·70 | 5·531 | 03′ |
| | 5·530 | 28′ | | 5·530 | 05′ |
| — 0·71 | 5·529 | 29′ | — 0·69 | 5·530 | 06′ |
| | 5·529 | 30′ | | 5·530 | 07′ |
| | 5·529 | 31′ | | 5·530 | 08′ |
| | 5·529 | 32′ | — 0·69 | 5·530 | 09′ |
| — 0·71 | 5·529 | 35′ | | 5·530 | 10′ |
| | 5·529 | 36′ | | 5·530 | 11′ |
| | 5·529 | 37′ | | 5·531 | 13′ |
| — 0·71 | 5·529 | 40′ | | 5·531 | 14′ |
| | | | — 0·65 | 5·532 | 15′ |

Die mittlere Gefriertemperatur des reinen Wassers betrug 5·9395°.
Für a. ist die beobachtete Gefriertemperatur 5·529.
Die Überkaltung $S$ beträgt 0·83°. Ferner ist:

$$C' = 5{\cdot}9395 - 5{\cdot}529 = 0{\cdot}4105°$$
$$C'.S.K = 0{\cdot}4105 . 0{\cdot}83 . 0{\cdot}0125$$
$$= 0{\cdot}0043°$$
$$C = 0{\cdot}4105 - 0{\cdot}0043°$$
$$= 0{\cdot}4062°.$$

Für b. beträgt die beobachtete Gefriertemperatur 5·530°. Die Überkaltung ist = 0·68°.

$$C' = 5{\cdot}9395 - 5{\cdot}530$$
$$= 0{\cdot}4095$$
$$C'.S.K = 0{\cdot}4095 . 0{\cdot}68 . 0{\cdot}0125$$
$$= 0{\cdot}0035°$$
$$C = 0{\cdot}4095 - 0{\cdot}0035$$
$$= 0{\cdot}4060°.$$

Die mittlere Gefrierpunktserniedrigung für $^1/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$ beträgt also 0·4061°. Um aus derselben das Molekulargewicht berechnen zu können, muss man noch den Dissociationsgrad kennen. Man hätte zu diesem Zwecke die molekulare Leitfähigkeit der Lösung bei verschiedenen Verdünnungen messen und aus dem gefundenen $\mu_\infty$ den

Dissociationsgrad berechnen können. Da aber die Lösung, wie aus ihrer basischen Reaktion hervorging, stark hydrolytisch gespalten war, so war zu befürchten, dass man für $\mu_\infty$ ganz falsche Werte erhalten würde. Es wurde daher ein anderer Weg zur Ermittlung des Dissociationsgrades vorgezogen, der zuerst von Tammann[1]) angegeben wurde.

Es ist anzunehmen, dass die Kalium- und Natriumsalze ein und desselben Anions unter gleichen Umständen ziemlich gleich stark dissociiert sind. Bestimmt man daher die äquivalente Leitfähigkeit eines Salzes $KS$ und $NaS$ bei derselben Verdünnung, so kann ein gefundener Unterschied in der Leitfähigkeit nur von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ herrühren, da die Werte für das Anion in beiden Fällen die gleichen bleiben. Dieser Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ wächst proportional mit der Dissociation und beträgt bei 25° für vollkommene Dissociation 23·7 Einheiten[2]). Aus der Differenz dieser Zahl mit der gefundenen lässt sich der Dissociationsgrad berechnen.

Die spezifische Leitfähigkeit von $^1/_{10}$-norm. $K_2HVO_4$ wurde gefunden: $= 0{\cdot}02290$, von $^1/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4 = 0{\cdot}01884$ rez. Ohm. Hieraus berechnet sich die äquivalente Leitfähigkeit:

$$^1/_2 K_2HVO_4 = \frac{0{\cdot}02290 . 10 . 10^3}{2} = 114{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$$

$$^1/_2 Na_2HVO_4 = \frac{0{\cdot}01884 . 10 . 10^3}{2} = 94{\cdot}2 \pm 0{\cdot}5$$

$$\text{Differenz} = 20{\cdot}3 \pm 1$$

Der Dissociationsgrad beträgt hiernach $\frac{20{\cdot}3 . 100}{23{\cdot}7}$ = rund 85%[3]).

Nehmen wir nun an, dass bei Punkt 2·5 die Ionen vorhanden sind, $Na_2^{\cdot}HVO_4^{''}$, so müsste die theoretische Gefrierpunktserniedrigung betragen:

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 122 (1894). — Meyers Journal **45**, 417 (1892).

[2]) Es wurde dieser Wert berechnet aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ bei 18° mit Hilfe der neuesten von Kohlrausch (loc. cit.) angegebenen Temperaturkoeffizienten der Formel:

$$K_t = K_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2].$$

Hierin ist für $K^{\cdot}$, $K_{18} = 64{\cdot}7$, $\alpha = 0{\cdot}0220$, $\beta = 0{\cdot}000075$; für $Na^{\cdot}$ ist $K_{18} = 43{\cdot}5$ $\alpha = 0{\cdot}0245$, $\beta = 0{\cdot}000116$.

[3]) Diese Werte für den Dissociationsgrad machen auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch, da es im Wesen der Methode liegt, dass mit ihr grosse Fehlerquellen verknüpft sind. Obwohl die Fehler bei der Herstellung der Lösungen nicht mehr als 1% betragen, so sckwanken doch die Werte für die äquivalente Leitfähigkeit um $^1/_2$ Einheit nach oben und unten, und damit wird die erhaltene Differenz schon um zwei Einheiten unsicher oder um ungefähr 10% ihres gesamten Wertes.

| | |
|---|---|
| für 85% dissociiertes Salz 0·186.3.0·85 | = 0·4743 |
| für 15% undissociiertes Salz 0·186.0·15 | = 0·0279 |
| | 0·5022 |

Die Differenz zwischen theoretischem und gefundenem Wert beträgt also: 0·5022—0·4061 = 0·0961° oder rund 24%.

Unter Annahme der Ionen $Na_4'V_2O_7''''$ ist die Lösung $^1/_{20}$-norm. in Bezug auf $V_2O_7''''$.

Die theoretische Gefrierpunktserniedrigung würde betragen:

| | |
|---|---|
| für 85% dissociiertes Salz = 0·093.5.0·85 | = 0·3952 |
| für 15% undissociiertes Salz = 0·093.0·15 | = 0·0139 |
| | 0·4091 |

Die Differenz zwischen theoretischem und gefundenem Wert beträgt:

$$0{\cdot}4091 - 0{\cdot}4061 = 0{\cdot}0030°.$$

Dieselbe ist in diesem Falle also kleiner als 1%. Hiernach wären also im Punkte 2·5 die Ionen der Pyrovanadinsäure $4Na' + V_2O_7''''$ anzunehmen.

### 3. Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von $^1/_{10}$-norm. $NaVO_3 + {}^1/_{10}$-norm. $NaCl$.

Diese Lösung, deren Zusammensetzung dem Punkt 5. in der Kurve der basischen Vanadatlösung entsprach, wurde hergestellt durch Mischen gleicher Volume $^2/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$ und $^2/_{10}$-norm. $HCl$. Damit die durch die Säure eintretende Reaktion vollständig verlaufen konnte, wurde die Lösung erst nach 24 Stunden gemessen, nach welcher Zeit die Gelbfärbung verschwunden war. Von der direkten Herstellung einer Lösung von $NaVO_3$ durch Kochen von einem Äquivalent $NH_4VO_3$ mit einem Äquivalent $NaOH$ wurde Abstand genommen, weil es sich zeigte, dass die letzten Spuren von $NH_3$ sich ohne überschüssiges Alkali nur schwer vertreiben liessen, so dass die Lösung immer gelb gefärbt war. Die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung der Lösung betrug 0·5109°.

Hiervon ist abzuziehen die Gefrierpunktserniedrigung von $^1/_{10}$-norm. $NaCl$, um den Wert für das Metavanadat allein zu erhalten. Nach sehr genauen Messungen von Loomis[1]) beträgt die Gefrierpunktserniedrigung für 0·1-norm. $NaCl$ = 0·3483°.

Es bleibt also der Wert für das Metavanadat übrig:

$$0{\cdot}5109 - 0{\cdot}3483 = 0{\cdot}1626°.$$

Der nach Abzug des $NaCl$ für das $NaVO_3$ erhaltene Wert ist also viel zu klein und ungefähr nur halb so gross, als er erwartet werden durfte. Er würde nur stimmen, wenn man annähme, dass das $NaVO_3$

[1]) Wied. Ann. **51**, 515 (1894).

vollkommen undissociiert wäre. Doch da dieses der Lage der Sache nach ganz unwahrscheinlich ist, so muss man schliessen, dass dem $NaVO_3$ ein höheres Molekulargewicht zukommt, als bisher angenommen wurde. Da nun die Grösse des Molekulargewichts im hohen Grade von dem Dissociationsgrad abhängig ist, in diesem Falle aber eine genaue Bestimmung des Dissociationsgrades der Lösung wegen der Anwesenheit der $NaCl$ nur schwer zu erreichen war, so schien es notwenig, die Versuche zu wiederholen mit Lösungen, bei denen diese Fehlerquellen ausgeschlossen waren. Zu diesem Zwecke wurden weiter unten Messungen angestellt mit Lösungen, die direkt aus den festen Salzen des Metavanadats dargestellt waren.

4. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von $^1/_{10}$-norm. $Na_{1/2}VO_x + 0{\cdot}15$-norm. $NaCl$.

Die Lösung wurde hergestellt durch Mischen gleicher Teile $^2/_{10}$-norm. $Na_2HVO_4$ und $^3/_{10}$-norm. $HCl$. In ihrer Zusammensetzung entspricht die Lösung genau dem Punkte 6·25 und ist in Bezug auf $V = 0{\cdot}1$-, $Na = 0{\cdot}2$-, $Cl = 0{\cdot}15$-norm. Die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung der Lösung betrug 0·5931°. Hiervon ist abzuziehen die Gefrierpunktserniedrigung von 0·15-norm. $NaCl$, welche nach Loomis 0·5180° beträgt.

Die Erniedrigung für $^1/_{10}$-norm. $Na_{1/2}VO_x$ beträgt demnach:

$$0{\cdot}5931 - 0{\cdot}5180 = 0{\cdot}0751°.$$

Auch in diesem Falle sind aus der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung noch keine bindenden Schlüsse zu ziehen, weil das, was von dem Metavanadat gesagt ist, hier in noch höherm Grade gilt. Auch hier wurden die Messungen wiederholt mit Lösungen, die direkt aus dem festen Salz hergestellt wurden.

## V. Feste Salze des Metavanadats.

### 1. Darstellung.

Zur Herstellung des Natriummetavanadats wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung von $NH_4VO_3$ mit einer der Formel entsprechenden Menge Natronlauge längere Zeit gekocht. Trotzdem die Masse bis zur Sirupkonsistenz langsam eingedampft wurde, konnte dieselbe nicht zur Kristallisation gebracht werden. Auch nach wochenlangem Stehen hatte sich nur an den Rändern eine Kristallkruste abgeschieden, während der übrige Teil noch flüssig war. Hingegen wurde eine Lösung von $NaVO_3$ durch viel Alkohol als eine ölige Flüssigkeit abgeschieden, und bei starker Unterkühlung wurde dieses Öl erst teigartig, um dann nach

längerer Zeit als ein weisser Kristallbrei zu erstarren. Diese Masse wurde zur weitern Reinigung nochmals in Wasser gelöst und auf dieselbe Weise durch Alkohol wieder abgeschieden. In ihrem Verhalten bei der Kristallisation zeigen also die Metavanadate sehr viel Ähnlichkeit mit den von Tammann[1]) untersuchten Di- und Trimetaphosphaten, so dass auf Grund dieser Analogie schon auf ein höheres Molekulargewicht geschlossen werden konnte. Die Darstellung des Kaliumsalzes war der des Natriumsalzes ganz analog. Beide Salze enthielten, wie die Analyse zeigte, kein Kristallwasser und lösten sich in Wasser unter neutraler Reaktion.

### 2. Bestimmung des Molekulargewichts.

Die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung betrug für eine Lösung von:

$^1/_{10}$-norm. $KVO_3$ $= 0{\cdot}1597^0$,
$^1/_{10}$-norm. $NaVO_3$ $= 0{\cdot}1610^0$[2]).

Zur Bestimmung des Dissociationsgrades der Metavanadate wurde die Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit zwischen einer Lösung von $^1/_{10}$-norm. $KVO_3$ und $^1/_{10}$-norm. $NaVO_3$ ermittelt.

Die äquivalente Leitfähigkeit betrug.

| | |
|---|---|
| für $^1/_{10}$-norm. $KVO_3$ $= 0{\cdot}009\,624.10.10^3$ | $= 96{\cdot}2 \pm 0{\cdot}5$ |
| für $^1/_{10}$-norm. $NaVO_3$ $= 0{\cdot}008\,388.10.10^3$ | $= 83{\cdot}9 \pm 0{\cdot}5$ |
| | Differenz $12{\cdot}3 \pm 1$ |

Die Dissociation beträgt also rund 52%.

Nimmt man nun an, dass das Molekulargewicht der Metavanadate doppelt so gross ist, als der bisherigen Formel entspricht, so müsste die theoretische Gefrierpunktserniedrigung betragen:

| | |
|---|---|
| für 52% dissociiertes Salz $= 0{\cdot}093.3.0{\cdot}52$ | $= 0{\cdot}1450$ |
| für 48% undissociiertes Salz $= 0{\cdot}093.0{\cdot}48$ | $= 0{\cdot}0446$ |
| | $0{\cdot}1896$ |

Die Differenz zwischen gefundener und berechneter Gefrierpunktserniedrigung beträgt also:

$0{\cdot}1896 - 0{\cdot}1610 = 0{\cdot}0286^0$ oder ungefähr 18%.

Nimmt man dagegen an, dass dem Metavanadat das dreifache Molekulargewicht zukommt, also in der Lösung die Ionen vorhanden sind $Na_3' V_3O_9'''$, so beträgt die theoretische Gefrierpunktserniedrigung:

[1]) Loc. cit.

[2]) Es stimmt dieser Wert übrigens gut mit den synthetisch hergestellten Lösungen überein, die noch *NaCl* enthielten, wo für das Natriummetavanadat eine Gefrierpunktserniedrigung von $0{\cdot}1626^0$ gefunden wurde.

für 52% dissociiertes Salz = 0·062.4.0·52 = 0·1289
für 48% undissociiertes Salz = 0·062.0·48 = 0·0297
0·1586

Die Differenz zwischen gefundener und berechneter Gefrierpunktserniedrigung beträgt: 0·1610 — 0·1586 = 0·0024,
oder 1% für das Natriummetavanadat. Für das Kaliumsalz beträgt diese Differenz: 0·1597 — 0·1586 = 0·0011,
also noch unter 1%.

Es ist daher hiernach am wahrscheinlichsten, dass den Metavanadaten in Lösung das dreifache Molekulargewicht zukommt.

### 3. Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit einer Lösung von Natriummetavanadat.

Es wurde auch noch versucht, auf einem andern Wege eine Bestätigung für die gefundene Formel zu erhalten. Wenn dem Natriumvanadat die Formel $Na_3'V_3O_9'''$ zukam, so musste es sich bei der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit verhalten wie das Salz einer dreiwertigen Säure. Nach Ostwald beträgt die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit eines Salzes von der Verdünnung 32 bis 1024 $\Delta = C.n_1.n_2$, wo $C$ eine Konstante, rund 9, bedeutet, $n_1$ die Wertigkeit der Säure, $n_2$ die der Base ist. Die molekulare Leitfähigkeit hätte also in diesem Falle eine Zunahme von rund 30 Einheiten ergeben müssen.

Tabelle 7.

| Verdünnung | Spez. Leitfähigkeit im Mittel | Molekulare Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| 10 | 0·008352 | 83·5 |
| 20 | 0·0004570 | 91·4 |
| 40 | 0·0002456 | 98·2 |
| 80 | 0·0001296 | 103·7 |
| 160 | 0·00006691 | 107·1 |
| 320 | 0·00003305 | 105·6 |
| 640 | 0·00001589 | 101·5 |
| 1280 | 0·00000771 | 98·7 |
| 2560 | 0·00000390 | 99·7 |

Man sieht also, dass die angewandte Methode nicht zum Ziel führt, da die molekulare Leitfähigkeit mit fortschreitender Verdünnung abnimmt. Die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit war in diesem Falle ganz besonders interessant, da die ursprüngliche Lösung vollkommen neutral reagierte, und auch bei weiterm Verdünnen durch Indikatoren sich kein Einfluss der Hydrolyse feststellen liess. Auch müsste im allgemeinen eine Hydrolyse wegen der auftretenden Hydroxylionen mit Zunahme der Leitfähigkeit verbunden sein, und man hätte deshalb er-

warten sollen, dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung eher zu gross ausfallen würde. Zur Erklärung einer Abnahme der Leitfähigkeit müsste man also annehmen, dass die auftretenden Hydroxylionen fortgeschafft werden. Denn dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Verunreinigungen des Wassers herrühren könnte, ist völlig ausgeschlossen, da dasselbe — wie aus seiner spezifischen Leitfähigkeit, die 0·000002 52 reziproke Ohms betrug, hervorgeht — ziemlich rein und auch kohlensäurefrei war. Ausserdem zeigten Messungen, die mit Salzen anderer schwacher Säuren, wie Natrium- und Ammoniumacetat, ausgeführt wurden, keine Abnahme der Leitfähigkeit. Das Verschwinden der Hydroxylionen muss also auf eine andere Ursache zurückgeführt werden.

Die Ursache für das abnorme Verhalten der Vanadate scheint in ihrem hohen Molekulargewicht zu liegen. Es liegt daher die Annahme nahe, dass durch die Einwirkung der Verdünnung das Salz der komplexen Säure in das einer einfachern Säure und in undissociierte Vanadinsäure zerfällt. Folgende Formel würde z. B. einen von den vielen denkbaren Vorgängen darstellen:

$$Na_3`V_3O_9''' + H_2O = Na_3`H_2VO_5''' + V_2O_5.$$

Damit der rechten Seite der Gleichung eine kleinere Leitfähigkeit zukäme als der linken, müsste man dann noch annehmen, dass entweder das Ion $H_2VO_5'''$ eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit besässe, als das $V_3O_9'''$ oder aber, dass das Salz $Na_3`H_2VO_5'''$ weniger dissociiert wäre als $Na_3`V_3O_9'''$.

Einen ganz analogen Fall scheint z. B. das von Walden[1]) untersuchte Natriumpyrosulfit zu repräsentieren, bei dem ebenfalls die molekulare Leitfähigkeit abnimmt. Man kann hier annehmen, dass die Hydrolyse auf folgende Weise wirkt:

$$Na_2`S_2O_5'' + H_2O = Na_2`SO_3'' + SO_2 + H_2O.$$

Da das entstehende $SO_2$ undissociiert ist, so kann man mit Hilfe dieser Formel eine Abnahme der Leitfähigkeit erklären, wenn man annimmt, dass dem $S_2O_5''$ eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit zukommt, als dem $SO_3''$. Ein solche Annahme, dass Anhäufung von $S$ oder $Cl$ im Anion dessen Wanderungsgeschwindigkeit erhöht, würde ja mit der Erfahrung nicht im Widerspruch stehen.

Es wäre möglich gewesen, dass bei den Metavanadaten die Hydrolyse nicht plötzlich verliefe, sondern dass sich mit der Zeit verschiedene Säuren in der Lösung bildeten[2]). Daher wurde eine Lösung von $^1/_{10}$-norm.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 49 (1888).

[2]) Vergl. Kohlrausch, Polysilikate: Dieso Zeitschr. **12**, 120 (1893).

Natriummetavanadat einmal sofort nach der Herstellung gemessen und dann nach 24 und 48 Stunden. Eine Änderung der Leitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden. Ferner wurde ein Teil dieser $^1/_{10}$-norm. Lösung auf $^1/_{1000}$-norm. verdünnt und diese Lösung ebenfalls sofort gemessen und nach 24 und 48 Stunden mit demselben negativen Resultat.

**VI. Neutralisationskurve einer konzentriertern Vanadatlösung.**

Da aus der Abnahme der molekularen Leitfähigkeit für das Metavanadat hervorgeht, dass die Lösung mit steigender Verdünnung eine Zersetzung erfährt, so schien es geboten, die Neutralisationsversuche, die vorher nur in sehr verdünnten Lösungen angestellt waren, nochmals in konzentriertern Lösungen zu wiederholen. Denn es wäre nach dem Vorausgegangenen möglich gewesen, dass die Neutralisationskurven in konzentrierten Lösungen ein ganz anderes Bild geboten hätten, als in verdünnten.

Die Lösung wurde synthetisch hergestellt durch Kochen von $NH_4VO_3$ mit Natronlauge in der vorher angegebenen Weise und hatte die Zusammensetzung 0·2-norm. $Na_3VO_4$. Von dieser Lösung wurden jedesmal 10 ccm angewandt und mit $x$ ccm $HCl$ auf ein konstantes Volumen von 20 ccm gebracht. Die Konzentration der angewandten Salzsäure war genau 0·8-norm. Für jeden Kurvenpunkt beträgt also die Konzentration der Lösung in Bezug auf $VO_4''' = 0{\cdot}1$-norm., $Na' = 0{\cdot}3$-norm. 1 ccm $HCl = 0{\cdot}04$-norm.

Man sieht also, dass diese Knickpunkte bei 2·5, 5·0 und 6·25 genau da liegen, wo $^1/_3$, $^2/_3$ und $^5/_6$ des Natriums neutralisiert sind. Die Kurve der konzentrierten Lösung stimmt also mit der der verdünnten Lösung in allen Stücken überein. Nur tritt in der konzentrierten Lösung von Punkt 8. ab ein braunroter, die Gefässwände als zusammenhängende Rinde bedeckender Niederschlag auf, der in der verdünnten Lösung eben wegen der minimalen Konzentration, nicht beobachtet werden konnte. Der Niederschlag tritt nicht sofort nach Zugabe der Salzsäure auf, sondern scheidet sich erst im Verlauf von mehrern Stunden ab. Trotzdem auch schon im Punkt 7. die Lösung stark gelb gefärbt war, trat selbst nach tagelangem Stehen kein Niederschlag auf. Es hatte also den Anschein, als ob der Niederschlag erst bei einer ganz bestimmten Säurekonzentration aufträte. Doch entstand auch in einer Lösung bei Punkt 7., sobald sie gekocht wurde, der braune Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen löslich im Überschuss von verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien. Unter dem Mikroskop untersucht, konnten im Niederschlag keine Kristalle entdeckt werden, sondern

Tabelle 8.

| ccm *HCl* | Sofort gemessen | | | | Nach 24 Stunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | | Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | |
| | | | Phenol-phtaleïn | Kongorot | | | Phenol-phtaleïn | Kongorot |
| 0·00 | 0·03371 | farblos | rot | rot | 0·03371 | farblos | rot | rot |
| 1·00 | 0·03218 | gelb | „ | „ | 0·03011 | „ | „ | „ |
| 1·99 | 0·03075 | „ | „ | „ | 0·02651 | „ | „ | „ |
| 2·26 | — | „ | „ | „ | 0·02525 | „ | „ | „ |
| 2·48 | — | „ | „ | „ | 0·02445 | „ | „ | „ |
| 2·80 | 0·02936 | „ | „ | „ | 0·02445 | „ | „ | „ |
| 4·00 | 0·02749 | stark gelb | „ | „ | 0·02582 | „ | „ | „ |
| 5·00 | 0·02645 | „ | „ | „ | 0·02762 | schwach gelb | schwach rot | „ |
| 6·00 | 0·02743 | „ | schwach rot | „ | 0·02782 | stark gelb | farblos! | „ |
| 6·26 | — | „ | farblos | braun | 0·02787 | „ | „ | braun |
| 6·64 | 0·02930 | „ | „ | „ | 0·02968 | „ | „ | „ |
| 7·01 | — | „ | „ | blau | 0·03324 | „ | „ | blau |
| 8·00 | 0·04297 | „ | „ | „ | 0·04125 | Abscheidung | „ | „ |
| 10·00 | 0·07260 | „ | „ | „ | 0·06000 | eines braun. Niederschl. | „ | „ |

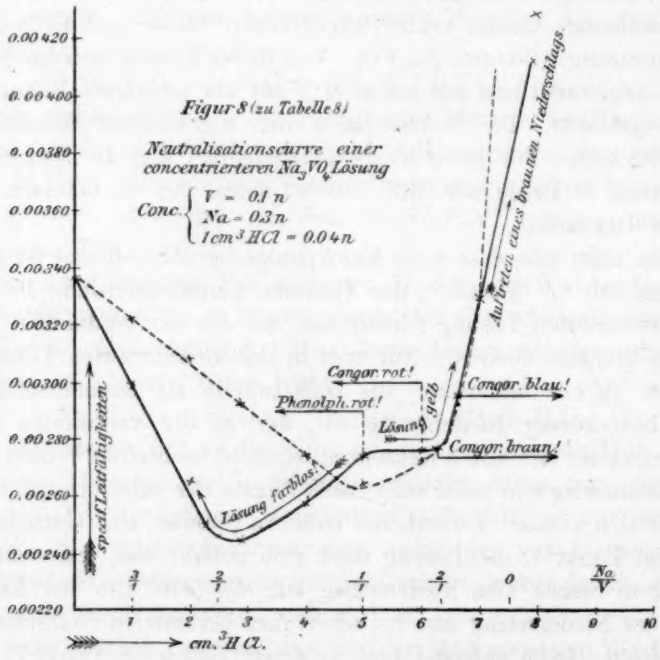



Fig. 8.

er zeigte amorphe Beschaffenheit. Trotz des kolloidalen Aussehens des Niederschlages zeigte die gelbe Flüssigkeit doch keine der charakteristischen Eigenschaften kolloidaler Lösungen. So zeigte die Lösung

mit einem Nikolprisma untersucht, nicht das Tyndallphänomen, und Zusätze von Neutralsalzen bewirkten keine Beschleunigung im Auftreten des Niederschlags. Es schien daher zweifelhaft, ob der Niederschlag, der zuerst seinem ganzen Verhalten nach für kolloidales Pentoxyd gehalten wurde, wirklich solches war oder nicht vielmehr das Salz einer noch zusammengesetztern Säure, etwa der Hexavanadinsäure.

Doch ergab sich aus der Analyse des Niederschlags, dass Natrium nicht vorhanden war, sondern dass derselbe nur aus Pentoxyd bestand, dem je nach der Art des Trocknens noch eine mehr oder weniger grosse Menge Wasser anhaftete. Nähere Angaben, welche geeignet sind, verschiedene Eigentümlichkeiten, die beim Auftreten des Niederschlags von Pentoxyd beobachtet wurden, aufzuklären, werden weiter unten gemacht werden.

### VII. Festes Tetranatriumhexavanadat.

#### 1. Darstellung.

Wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten, die sich beim Arbeiten mit synthetisch zusammengesetzten Lösungen von Natriumtetravanadat ergaben, wurde versucht, auch dieses Salz im festen Zustande rein darzustellen. Dem Natriumtetravanadat kommt nach Roscoe die Formel $Na_2V_4O_{11} + 9H_2O$ zu.

Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung von Natriummetavanadat mit Essigsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und die Flüssigkeit im Vakuum verdunstet. Unter diesen Umständen schied sich ein schön orangerot gefärbtes Salz in grössern Kristallen ab. Ein Eindampfen in der Wärme wurde vermieden, da das Salz sich in der Hitze leicht zersetzt, indem es einen braunen Niederschlag von Pentoxyd abscheidet. An der Luft verwittert das Salz leicht und wird dabei gelb. Es konnte daher nur zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Eben wegen dieser leichten Zersetzlichkeit des Salzes schien es unzweckmässig, bei der Analyse von einer genau abgewogenen Menge festen Salzes auszugehen. Es wurde vielmehr eine beliebige Menge des festen rotgefärbten Salzes zu einem Liter gelöst und der Gehalt der Lösung empirisch ermittelt, indem je 50 ccm der Lösung auf ihren Gehalt an Natrium und Vanadin untersucht wurden. Da es in der Lösung nur auf das Verhältnis $Na : V$ ankam, war die Methode jedenfalls der andern vorzuziehen.

Zuerst wurde das Vanadin auf die bekannte schon von Berzelius angegebene Methode bestimmt, als Ammoniummetavanadat, indem das Tetravanadat bis zur bleibenden Entfärbung mit Ammoniak versetzt und mittels einer ganz konzentrierten Lösung von $NH_4Cl$ gefällt wurde.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmten aber nur schlecht überein, was auf zwei Fehlerquellen zurückzuführen ist, auf die schon Roscoe aufmerksam gemacht hat. Denn erstens ist das $NH_4VO_3$ auch in ganz konzentrierten $NH_4Cl$-Lösungen etwas löslich, und dann können sich beim Glühen des Salzes zwecks Überführung in Pentoxyd leicht flüchtige Vanadinverbindungen bilden. Es wurde daher nach einer von Roscoe angegebenen Methode das Vanadin als Bleivanadat gefällt.

Der Gang der Analyse war folgender. Von der gelben Lösung wurden 50 ccm unter Erwärmen mit Ammoniak versetzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Das vanadinsaure Alkali wurde dann mit essigsaurem Blei gefällt als basisches Bleivanadat, in welcher Form es selbst in kochendem Wasser praktisch unlöslich ist. Der voluminöse gelbe Niederschlag wurde dann zur Entfernung des Alkalis tüchtig mit heissem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag von Bleivanadat auf dem Filter vollständig in verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei entfernt durch Schwefelsäure. Zur vollständigen Abscheidung des $PbSO_4$ wurde eine doppelte Menge Alkohol zugesetzt und die Lösung 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Dann wurde vom $PbSO_4$ abfiltriert und das Filtrat, welches jetzt nur noch Vanadinsäure neben Schwefelsäure und Alkohol enthielt, eingedampft. Das Filtrat nimmt durch Reduktion durch den Alkohol eine schön smaragdgrüne Färbung an und wird zum Schluss mit etwas konzentrierter Salpetersäure oxydiert und als $V_2O_5$ geglüht und gewogen.

Das Filtrat vom Bleivanadat, welches das Alkali enthält, wird mit etwas Essigsäure angesäuert und dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltriert, zur Trockene eingedampft und das Alkali als Sulfat bestimmt.

Das Kaliumsalz wurde auf analoge Weise hergestellt und ganz ebenso analysiert.

Analyse des Natriumsalzes.

I. Bestimmung.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Pt*-Tiegel leer | | 24·1028 | *Pt*-Tiegel leer | | 24·1010 |
| „ | mit Substanz | 24·3320 | „ | mit Substanz | 24·5410 |
| | $Na_2SO_4$ = | 0·2292 g | | $V_2O_5$ = | 0·4400 g |

II. Bestimmung.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Pt*-Tiegel leer | | 24·1024 | *Pt*-Tiegel leer | | 24·1025 |
| „ | mit Substanz | 24·3254 | „ | mit Substanz | 24·5390 |
| | $Na_2SO_4$ = | 0·2230 g | | $V_2O_5$ = | 0·4365 g |

50 ccm enthalten also im Mittel 0·4382 g $V_2O_5$, was einer Menge von 0·2460 g *V* entspricht.

In 1 Liter sind also enthalten 4·920 g *V*, d. h. die Lösung ist in Bezug auf *V* = 0·09609-norm.

Die Menge $Na_2SO_4$ in 50 ccm beträgt im Mittel 0·2261 g oder 0·07335 g *Na*. 1 Liter enthält also 1·4670 g *Na*. Die Lösung ist daher in Bezug auf *Na* = 0·06364-norm.

Das Verhältnis *V*: *Na* in der Lösung ist gleich 1·509 : 1 oder sehr nahe = 3 : 2.

Analyse des Kaliumsalzes.

I. Bestimmung.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Pt*-Tiegel leer | | 24·1025 | *Pt*-Tiegel leer | | 24·1023 |
| „ | mit Substanz | 24·5560 | „ | mit Substanz | 24·3928 |
| | $V_2O_5$ = | 0·4535 g | | $K_2SO_4$ = | 0·2905 g |

II. Bestimmung.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Pt*-Tiegel leer | | 24·1023 | *Pt*-Tiegel leer | | 24·1025 |
| „ | mit Substanz | 24·5560 | „ | mit Substanz | 24·3921 |
| | $V_2O_5$ = | 0·4537 g | | $K_2SO_4$ = | 0·2896 g |

Je 50 ccm Lösung enthielten im Mittel 0·4536 g $V_2O_5$ entsprechend 0·2546 g *V*. 1 Liter enthält demnach 5·092 g *V* = 0·09945-norm.

An $K_2SO_4$ enthalten 50 ccm im Mittel 0·2600 g = 0·1302 g *K*.

1 Liter enthält also 2·604 g *K* oder ist in Bezug hierauf 0·06651-norm. Das Verhältnis *V*: *K* ist demnach 1·495 : 1 oder nahe 3 : 2.

Man sieht also aus den Analysenresultaten, dass das erhaltene Produkt nicht das Salz der Tetravanadinsäure sein kann, da sonst das Verhältnis $V:K = 4:2$ sein müsste. Aus den nachfolgenden Molekulargewichtsbestimmungen geht hervor, dass es sich jedenfalls um das ebenfalls schon bekannte Salz $Na_4V_6O_{17}$ handelt, welches sich also von einer vierbasischen Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ ableiten würde.

Obwohl aus den Angaben in der Literatur hervorgeht, dass dieses Salz meist nur als Nebenprodukt bei der Darstellung der Tetravanadate erhalten wurde, indem die Acetat enthaltenden Mutterlaugen eingedampft wurden, wurde bei vorliegenden Versuchen immer nur dieses Salz allein erhalten, und obwohl die Darstellungsweise auf die verschiedenste Art variiert wurde, konnte auf diese Weise kein Tetravanadat erhalten werden. Eine befriedigende Erklärung für das Misslingen dieses Versuchs wird weiter unten gegeben werden.

## 2. Molekulargewichtsbestimmung.

Die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung für 0·1-norm. $Na_4V_6O_{17}$ betrug 0·0902°.

Der Dissociationsgrad der Lösung wurde aus folgenden Daten berechnet. Eine Lösung von 0·1-norm. $Na_4V_6O_{17}$ hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $0{\cdot}005\,663\,\frac{1}{\Omega}$. In Bezug auf Natrium war die Lösung 0·066-normal, die Verdünnung betrug also 1 Mol Natrium in 15 Litern. Die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung war mithin:

$$0{\cdot}005\,663 . 15\,000 = 85{\cdot}0.$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer 0·1-norm. $K_4V_6O_{17}$-Lösung war $0{\cdot}009750\frac{1}{\Omega}$. Die äquivalente Leitfähigkeit betrug also:

$$0{\cdot}009750.15000 = 97{\cdot}5.$$

Die Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit des Kalium- und Natriumsalzes beträgt also:

$$97{\cdot}5 - 85{\cdot}0 = 12{\cdot}5$$

Einheiten. Das Salz ist daher zu ungefähr 52% dissociiert.

Die theoretische Gefrierpunktserniedrigung beträgt unter der Annahme der Ionen $Na_4^{\cdot}V_6O_{17}^{''''}$ und einer Dissociation von 52%:

| | |
|---|---|
| für 52% dissociiertes Salz 0·032.5.0·52 | = 0·0836 |
| für 48% undissociiertes Salz 0·032.0·48 | = 0·0153 |
| | 0·0989° |

Die Differenz zwischen berechneter und gefundener Erniedrigung ist gleich 0·0989 — 0·0902 = 0·0087 oder 8%.

Man sieht also aus dieser Berechnung, dass die Annahme der Ionen $Na_4^{\cdot}V_6O_{17}^{''''}$ mit dem gefundenen Wert für das Molekulargewicht innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

### 3. Äquivalente Leitfähigkeit des Tetranatriumhexavanadats.

Wenn das gefundene Molekulargewicht richtig war, so musste dies auch aus der Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit des Salzes $Na_4V_6O_{17}$ hervorgehen, indem sich dasselbe beim Verdünnen verhalten musste, wie das Salz einer vierbasischen Säure.

Tabelle 9.

| Verdünnung | Spez. Leitfähigkeit im Mittel | Äquivalente Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| 20 | $4573.10^{-6}$ | 91 |
| 40 | $2512.10^{-6}$ | 100 |
| 80 | $1372.10^{-6}$ | 110 |
| 160 | $7356.10^{-7}$ | 117 |
| 320 | $3928.10^{-7}$ | 126 |
| 640 | $2064.10^{-7}$ | 132 |
| 1280 | $1087.10^{-7}$ | 139 |
| 2560 | $5733.10^{-8}$ | 147 |
| | $L_{1024}$ = | 136 |
| | $L_{32}$ = | 97 |
| | Differenz = | 39 |

Man sieht also, dass die gefundene Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen 32 und 1024 mit der Annahme eines vierwertigen Ions $V_6O_{17}^{''''}$ gut übereinstimmt.

### 4. Neutralisationskurve des $Na_4V_6O_{17}$.

Je 10 ccm einer 0·096-norm. $Na_4V_6O_{17}$-Lösung wurden mit $x$ ccm Salzsäure versetzt und auf ein Gesamtvolumen von 20 ccm gebracht. Es ist daher in jedem Punkte die Konzentration:

$V$ = 0·048-norm.
$Na$ = 0·032-norm.
1 ccm $HCl$ = 0·005-norm.

Tabelle 10.

| ccm *HCl* | Spez. Leitfähigkeit | Farbe | Reaktion gegen Kongorot |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·002582 | gelb | rot |
| 1·00 | 0·002667 | „ | braun |
| 1·50 | 0·002700 | „ | „ |
| 2·00 | 0·002874 | „ | „ |
| 2·50 | 0·003232 | „ | blau |
| 3·50 | 0·004380 | „ | „ |
| 5·00 | 0·005842 | „ | „ |
| 6·00 | 0·006763 | „ | „ |

Die Neutralisation ist beendet bei 1·5 ccm $HCl$. Die Konzentration der $HCl$ ist hier = 0·0075-norm., es ist also in diesem Punkte die Konzentration des übrigbleibenden $Na$ = 0·0245-norm. Die ersten freien Wasserstoffionen treten also dort auf, wo das Verhältnis $V:Na$ = 0·048 : 0·0245 oder 2 : 1 ist, d. h. also dort, wo die Zusammensetzung der Lösung der des Tetravanadats entspricht. Es stimmt also dieses Resultat mit den Ergebnissen aus den frühern Neutralisationskurven überein, wo ebenfalls bei dem Verhältnis $V:Na$ = 2 : 1 sich ein plötzliches Ansteigen der Kurve bemerkbar macht.

Die Kurve liefert ferner aber auch den Schlüssel zu dem oben erwähnten misslungenen Versuch, das feste Tetravanadat darzustellen. Denn wir sehen daraus, dass das Tetravanadat nur bei einer ganz bestimmten Säurekonzentration entstehen kann, und zwar muss die Säure eine solche Stärke haben, dass Kongo gerade braun gefärbt wird. Ist die Säure schwächer, so entsteht das Salz $Na_4V_6O_{17}$, ist sie aber stärker, so entsteht das Dinatriumhexavanadat, oder es scheidet sich Pentoxyd ab. Bei obigen Versuchen war die Essigsäure offenbar eine zu schwache Säure, besonders, da durch das entstehende Neutralsalz ihre Dissociation stark zurückgedrängt wurde. Man hätte daher an Stelle der Essigsäure Salzsäure oder Schwefelsäure verwenden müssen, und da die Bildung des Tetravanadats eine langsam verlaufende Reaktion war, so genügte es auch nicht, die Lösung so weit anzusäuern, dass Kongo eben braun wurde, sondern es musste der Säuretiter auch während des Eindampfens

konstant gehalten werden. Im folgenden wird dieses Verhalten des Tetravanadats noch einleuchtender erscheinen, indem gezeigt werden wird, dass dasselbe nichts anderes als ein saures Salz der Hexavanadinsäure ist.

## VIII. Freie Hexavanadinsäure.

### 1. Herstellung.

Leider kam die Erkenntnis, aus welchen Gründen die Darstellung des festen Tetravanadats gescheitert war, zu spät, als dass sie noch für vorliegende Arbeit hätte verwertet werden können. Denn die Untersuchungen wurden nicht in derselben chronologischen Reihenfolge ausgeführt, wie sie in dieser Arbeit der bessern Übersichtlichkeit wegen zusammengestellt sind. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um zu einer reinen Lösung von Tetravanadat zu gelangen.

Herr Pissarjewsky[1]), der in unserm Laboratorium über Pervanadate arbeitete, und dem ich diese Mitteilung verdanke, fand bei der Darstellung der Pervanadinsäure aus Pentoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, dass die freie Pervanadinsäure nicht beständig war, sondern dass unter Sauerstoffabgabe eine stark gelbgefärbte Lösung entstand, die immer noch stark sauer reagierte.

Die gelbe Farbe der Lösung liess mich vermuten, dass die entstandene Säure die freie Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, sei, und eine vorläufige Titration dieser Säure mit Kongorot zeigte, dass diese Auffassung bestätigt wurde, indem für das Verhältnis $V:H$ ungefähr 2:1 gefunden wurde, da, wie aus der Kurve Fig. 9 hervorgeht, das letzte Wasserstoffatom fast völlig hydrolysiert ist.

Zur Herstellung der freien Hexavanadinsäure wurde eine überschüssige Menge reinsten Pentoxyds mit einer reinen, völlig säurefreien 3%igen Lösung von $H_2O_2$ versetzt und die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Die anfangs braunrote Flüssigkeit hatte nach dieser Zeit eine gelbe Farbe angenommen und zeigte mit Kaliumbichromat keine Reaktion mehr auf Wasserstoffsuperoxyd.

Doch konnte man auf diese Weise nur ziemlich verdünnte Lösungen herstellen, da konzentrierte sich bald zersetzen, und auch die verdünnten Lösungen schieden im Verlaufe einiger Tage einen braunen Niederschlag von Pentoxyd ab. Denn das Pentoxyd ist die bei weitem beständigere Form, und das Entstehen der Hexavanadinsäure ist nur wieder ein Beispiel für die allgemeine Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes vom Erstauftreten der unbeständigen Form. Beim Kochen der

[1]) Inzwischen veröffentlicht: Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **34**, 473 (1902).

Lösungen trat selbst bei grossen Verdünnungen der braune Niederschlag plötzlich auf.

Dieses Verhalten der Hexavanadinsäure wirft auch Licht auf verschiedene Eigentümlichkeiten, die sich beim Entstehen der braunen Niederschläge aus den Vanadaten durch Einwirkung von Säuren ergaben, und auf die schon oben aufmerksam gemacht wurde.

In einer Lösung von Metavanadat entsteht also durch überschüssige Säure zuerst freie Hexavanadinsäure, und diese zersetzt sich je nach der Konzentration allmählich zu Pentoxyd unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. Diese Zersetzung kann beschleunigt werden durch überschüssige Säure und durch Kochen der Lösung.

Die Konzentration der freien Hexavanadinsäure wurde bei allen Versuchen dadurch bestimmt, dass ihr Gehalt an Vanadin gewichtsanalytisch festgestellt wurde.

### 2. Neutralisationskurve der freien Hexavanadinsäure.

Die Konzentration der Säure war in Bezug auf $V = 0{\cdot}03794$-norm. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit $x$ ccm 0·0472-norm. Natronlauge versetzt und auf ein Gesamtvolumen von 20 ccm verdünnt. Für jeden Kurvenpunkt betrug demnach die Konzentration $V = 0{\cdot}01897$-norm.

Je 1 ccm $NaOH = 0{\cdot}00236$-norm.

Tabelle 11.

| ccm *NaOH* | Sofort gemessen | | | | Nach 24 Stunden gemessen | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | | Spezifische Leitfähigkeit | Farbe der Lösung | Reaktion gegen | |
| | | | Kongorot | Phenolphtalein | | | Kongorot | Phenolphtalein |
| 0·00 | 0·001622 | gelb | blau | farblos | 0·001622 | gelb | blau | farblos |
| 0·50 | 0·001485 | „ | „ | „ | 0·001483 | „ | „ | „ |
| 1·00 | 0·001306 | „ | „ | „ | 0·001310 | „ | „ | „ |
| 1·50 | 0·001237 | „ | „ | „ | 0·001239 | „ | „ | „ |
| 2·00 | 0·001093 | „ | „ | „ | 0·001098 | „ | „ | „ |
| 2·50 | 0·0009519 | „ | „ | „ | 0·0009519 | „ | „ | „ |
| 3·00 | 0·0008279 | „ | „ | „ | 0·0008273 | „ | „ | „ |
| 3·50 | 0·0008570 | „ | braun | „ | 0·0008560 | „ | „ | „ |
| 4·00 | 0·0009674 | „ | „ | „ | 0·0009669 | „ | braun | „ |
| 5·00 | 0·001100 | „ | rot | „ | 0·001100 | Gelbfärbung | rot | „ |
| 6·00 | 0·001512 | „ | „ | schwach rot | 0·001472 | schwächer werdend | „ | „ |
| 7·00 | 0·001879 | „ | „ | rot | 0·001682 | | „ | „ |
| 8·00 | 0·002424 | „ | „ | „ | 0·001872 | farblos | „ | schwach rot |
| 9·00 | — | „ | „ | „ | 0·002039 | „ | „ | rot |

Die Konzentration des gesamten Säurewasserstoffs ist 0·01265-norm. Unter der Annahme, dass die Säure vierwertig ist, beträgt die Konzentration für 1 Wasserstoffatom dann 0·00316-norm. und zu seiner

Neutralisation sind 1·34 ccm 0·00236-norm. Natronlauge erforderlich. Die Neutralisation der verschiedenen Wasserstoffionen muss daher erfolgen in den Kurvenpunkten 1·34, 2·68, 4·02 und 5·36.

Man sieht, dass die Vierwertigkeit der Hexavanadinsäure durch die erhaltene Neutralisationskurve gut bestätigt wird. Aus der Kurve geht ferner hervor, dass die Hexavanadinsäure eine starke Säure ist, denn die ersten beiden Wasserstoffatome sind vollständig dissociiert, und auch das dritte Wasserstoffatom ist es noch teilweise, während erst das vierte vollkommen undissociiert ist, wie auch schon aus der Neutralisationskurve des $Na_4V_6O_{17}$ hervorgeht.

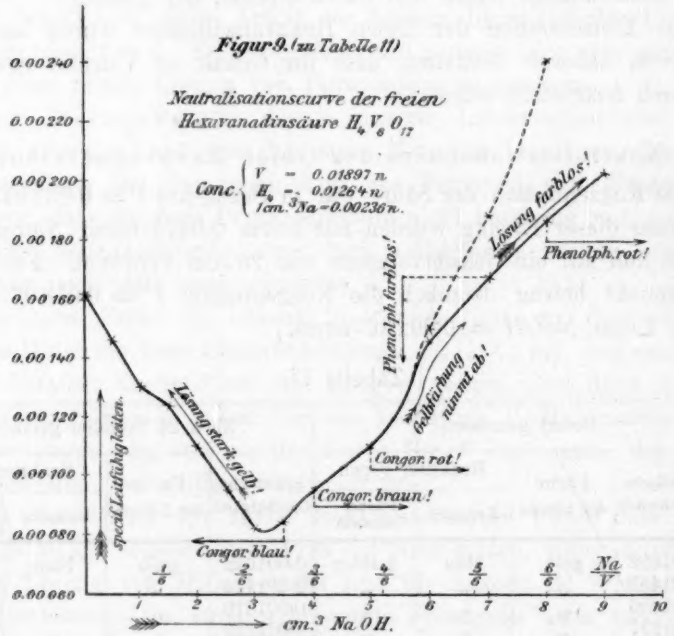


Fig. 9.

Es entstehen also nacheinander in der Lösung die Ionen $Na\cdot H_3V_6O_{17}'$ $Na_2\cdot H_2V_6O_{17}''$ und $Na_3\cdot HV_6O_{17}'''$. Mit dem Entstehen der Ionen $HV_6O_{17}'''$ ist dann die Neutralisation praktisch beendet, und von hier ab treten freie Hydroxylionen auf. Gleichzeitig wird die Gelbfärbung der Lösung immer schwächer, bis die Lösung im Punkt 8, d. h. also dort, wo das Verhältnis $V : Na = 1 : 1$ geworden ist, nach 24 Stunden völlig farblos wird.

Hieraus muss man schliessen, dass die gelbe Farbe der Lösung jedenfalls dem Ion $HV_6O_{17}'''$ zuzuschreiben ist. Das Verschwinden der

Gelbfärbung und die Änderung der Leitfähigkeit ist dann darauf zurückzuführen, dass das Ion $HV_6O_{17}'''$ mit überschüssigem Hydroxyl langsam in das Metavanadation übergeht.

Nun hat aber das Salz $Na_3HV_6O_{17}$ in Bezug auf Natrium und Vanadin dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das Tetravanadat, $Na_2V_4O_{11}$, und da es sich in seinen gesamten Reaktionen gerade so verhält, wie es von dem Tetravanadat erwartet werden konnte, so lag die Annahme nahe, dass die so zusammengesetzten Salze nichts anderes sind, als die sauren Salze der Hexavanadinsäure, und dass das Tetravanadat in Lösung überhaupt nicht existiert. Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, dass die sogenannten kondensierten Vanadinsäuren sich sämtlich von der vierwertigen Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, ableiten. Denn ebenso wie das Tetravanadat das tertiäre Hexavanadat ist, wird das Salz $Na_2V_6O_{16}$ das sekundäre Hexavanadat, $Na_2H_2V_6O_{17}$, sein, dessen Existenz ja ebenfalls aus der Kurve hervorgeht. Wir werden im folgenden sehen, dass die gemachten Annahmen durch die Erfahrung gut bestätigt werden.

### IX. Tertiäre Salze des Hexavanadats.

Die Lösungen des Trikalium- und Trinatriumhexavanadats wurden hergestellt, indem die freie Hexavanadinsäure mit so viel kohlensäurefreiem Alkali versetzt wurde, dass seine Konzentration genau halb so gross war, als der Vanadingehalt der Lösung.

1. Äquivalente Leitfähigkeit des Trinatriumhexavanadats.

Die Konzentration der Lösung betrug: $V = 0{\cdot}046$-norm., $Na = 0{\cdot}023$-norm. Die Verdünnung in Bezug auf $Na$ beträgt 1 Mol in 43 Litern.

Tabelle 12.

| Verdünnung | Spez. Leitfähigkeit | Äquivalente Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| 43 | $2080 . 10^{-6}$ | 89 |
| 86 | $1148 . 10^{-6}$ | 99 |
| 172 | $6200 . 10^{-7}$ | 107 |
| 344 | $3359 . 10^{-7}$ | 115 |
| 688 | $1777 . 10^{-7}$ | 122 |
| 1376 | $9361 . 10^{-8}$ | 128 |

$\lambda_{1024} = 125$

$\lambda_{32} = 85$

Differenz = 40

Die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit von der Verdünnung 32 bis 1024 beträgt rund 40 Einheiten. Man hätte vielleicht erwarten

können, dass die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit unter Annahme eines Salzes $Na_3HV_6O_{17}$ nur rund 30 Einheiten betragen dürfte, da es sich nur um ein dreiwertiges Anion $HV_6O_{17}'''$ handelt, und es unwahrscheinlich ist, dass das letzte Wasserstoffatom selbst bei grossen Verdünnungen dissociiert wird. Doch verhalten sich in dieser Beziehung die sauren Salze sehr verschieden, so dass es nicht möglich ist, von vornherein hierüber etwas bestimmtes zu sagen.

Während z. B. nach Kohlrausch und Holborn das Dinatriumphosphat für die Verdünnung 32 bis 1024 eine Zunahme von 25 und das Dinatriumarseniat eine solche von 19 Einheiten zeigt, macht sich bei dem Pentanatriummellat der Einfluss des letzten Säurewasserstoffs noch stark geltend, und es zeigt eine Zunahme von 67 Einheiten.

Jedenfalls geht aus der gefundenen Zahl für die äquivalente Leitfähigkeit so viel hervor, dass dem Salze nicht die Formel zukommen kann $Na_2V_4O_{11}$, sondern man müsste das Molekulargewicht schon mindestens verdoppeln, um ein vierwertiges Anion zu bekommen. Welche Formel nun für das Salz besser stimmt, $Na_4V_8O_{22}$ oder $Na_3HV_6O_{17}$, wird sich aus den angestellten Molekulargewichtsbestimmungen ergeben.

## 2. Bestimmung des Molekulargewichts.

Die mittlere korrigierte Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von $^1/_{10}$-norm. $Na_3HV_6O_{17}$ betrug 0·0873°.

Zur Bestimmung des Dissociationsgrades wurde wieder der Unterschied der äquivalenten Leitfähigkeit des Kalium- und Natriumsalzes gemessen. Eine Lösung von Trikaliumhexavanadat, welche 0·1-norm. war in Bezug auf $V$ und 0·05-norm. auf $K$, zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von $0{\cdot}004050\ \frac{1}{\Omega}$. Die äquivalente Leitfähigkeit berechnet sich daraus zu $0{\cdot}004050 \cdot 20 \cdot 10^3 = 81{\cdot}0$.

Das Natriumsalz, welches genau dieselbe Konzentration besass, hatte eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}003455\ \frac{1}{\Omega}$.

Es betrug also die äquivalente Leitfähigkeit $0{\cdot}003455 \cdot 20 \cdot 10^3 = 69{\cdot}1$.

Die Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit des Kalium- und Natriumsalzes beträgt also $81{\cdot}0 - 69{\cdot}1 = 11{\cdot}9$.

Das Salz ist hiernach zu rund 50 % dissociiert.

Nehmen wir vorläufig an, dass dem Salz, wie es ja gleichfalls nach den erhaltenen Werten für die äquivalente Leitfähigkeit möglich wäre, die Formel zukäme $Na_4V_8O_{22}''''$, so berechnet sich für das Molekulargewicht folgender Wert.

Die Erniedrigung beträgt

| | |
|---|---|
| für 50 % dissociiertes Salz 0·0233.5.0·5 | = 0·0582 |
| für 50 % undissociiertes Salz 0·0233.0·5 | = 0·0116 |
| | 0·0698° |

Die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Gefrierpunktserniedrigung ist gleich $0{\cdot}0873 - 0{\cdot}0698 = 0{\cdot}0175°$ oder gleich 20 %.

Berechnen wir hingegen das Molekulargewicht für die Formel $Na_3'HV_6O_{17}'''$, so erhalten wir folgenden Wert.

| | |
|---|---|
| für 50 % dissociiertes Salz 0·0310.4.0·5 | = 0·0620 |
| für 50 % undissociiertes Salz 0·0310.0·5 | = 0·0155 |
| | 0·0775 |

Die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wert beträgt $0{\cdot}0873 - 0{\cdot}0775 = 0{\cdot}0098°$ oder rund 11 %.

Man sieht daraus, dass die Annahme der Ionen $Na_3'HV_6O_{17}'''$ den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen am nächsten kommt, und dass die gefundenen Abweichungen hinreichend durch die Grösse der Versuchsfehler bei der Bestimmung des Dissociationsgrades, die wenigstens 10 % betragen, erklärt werden.

Mit der Feststellung der Formel $Na_3HV_6O_{17}$ für das frühere Tetravanadat dürfte in der Tat der Nachweis erbracht sein, dass die Salze der sogenannten kondensierten Vanadinsäuren sich sämtlich ableiten von der vierwertigen Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$. Insbesondere ist es auch unzweifelhaft, dass dem frühern $Na_2V_6O_{16}$ die Formel zukommt $Na_2H_2V_6O_{17}$. Eine nähere Untersuchung dieses Salzes wurde aber unterlassen, erstens weil vorauszusehen war, dass sich dabei keine neuen Gesichtspunkte ergeben würden, dann aber auch weil zu fürchten war, dass der vorhandene Säurewasserstoff die Werte für den Dissociationsgrad und die äquivalente Leitfähigkeit so stark beeinflussen würde, dass keine brauchbaren Resultate zu erwarten waren.

## X. Bestimmung der Überführungsrichtung der Vanadationen in stark sauren Lösungen.

Bei den Neutralisationskurven der Vanadatlösungen haben wir gesehen, dass die gelbe Farbe der Lösung auf Zusatz von überschüssiger Säure wieder verschwindet, und auch die Leitfähigkeit binnen 24 Stunden sinkt. Es geht hieraus hervor, dass die Ionen der Hexavanadinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Säure eine allmähliche Umwandlung erfahren. Es konnte dieser Vorgang auf zwei Ursachen beruhen. Erstens wäre es möglich gewesen, dass das Vanadation mit

dem $Cl'$ ein komplexes Anion bildete. Man hätte dann erwarten sollen, dass der Vorgang eine spezifische Wirkung des $Cl'$ gewesen wäre, und dass andere Säuren diese Erscheinung nicht zeigten. Dahingehende Versuche mit $H_2SO_4$ und $HNO_3$ zeigten aber ganz dieselbe Wirkung wie die $HCl$. Es war daher wahrscheinlicher, dass das Vanadation schon bei diesen geringen Säurekonzentrationen seine anodische Beschaffenheit änderte und als Kation reagierte.

Um hierüber Aufklärung zu verschaffen, wurden qualitative Überführungsversuche angestellt. Eine Vanadatlösung, die mit so viel überschüssiger Säure versetzt wurde, dass die gelbe Farbe der Lösung eben verschwunden war, wurde in einem geeigneten Überführungsgefäss längere Zeit der Einwirkung eines mässigen Stromes unterworfen. Nach dem Versuch wurden dann je 20 ccm der Anoden- und Kathodenflüssigkeit auf ihren Vanadingehalt untersucht, der gewichtsanalytisch als Pentoxyd ermittelt wurde.

Nach einem Versuch, welcher 24 Stunden dauerte, enthielten je 20 ccm:

| an Kathode | an Anode |
|---|---|
| 0·1060 g $V_2O_5$ | 0·0950 g $V_2O_5$ |

Der Verlust an der Anode ist gleich 0·0110 g.

Nachdem der Strom 48 Stunden durch die Flüssigkeit geschickt wurde, ergab die Analyse:

| an Kathode | an Anode |
|---|---|
| 0·1072 g $V_2O_5$ | 0·0943 g $V_2O_5$ |

Der Verlust an der Anode ist gleich 0·0129 g.

Die gefundenen Unterschiede des Vanadingehaltes an der Anode und Kathode sind also sehr gering und konnten auch dadurch nicht vergrössert werden, dass die Versuchszeit verlängert wurde. Es kommt dies daher, dass die Flüssigkeit an der Kathode nach kurzer Zeit stark alkalisch wird. Das Vanadin reagiert dann natürlich wieder als Anion und wandert in entgegengesetzter Richtung, so dass sich die Vanadinkonzentration nicht wesentlich ändert.

Jedenfalls ist aber aus den Versuchen so viel zu ersehen, dass das Vanadin nicht nur als Anion vorhanden sein kann, da sonst der Überführungsversuch nach dieser Richtung vollständig verlaufen müsste. Vanadinpentoxyd gehört mithin zu der Klasse der amphoteren Stoffe (Bredig).

## XI. Reaktionsgeschwindigkeiten.

### 1. Bei Gegenwart von Hydroxylionen.

Da das Verschwinden der gelben Hexavanadationen bei Gegenwart von Hydroxylionen so langsam erfolgte, dass sich dieser Vorgang auf

der Brücke bequem messend verfolgen liess, so schien es verlockend, auf diese einfache Weise die Geschwindigkeit der Reaktion zu messen, um dadurch Näheres über den Vorgang selbst zu erfahren.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von $Na_3HV_6O_{17}$ mit verschiedenen Mengen Natronlauge versetzt und die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet. Die zugesetzten Mengen Natronlauge wurden so gewählt, dass das Verhältnis $V:Na = 1:1$, $1:2$ und $1:3$ wurde, oder dass die Lösungen die Zusammensetzung $NaVO_3$, $Na_4V_2O_7$ und $Na_3VO_4$ erhielten.

Geschwindigkeit der Reaktion bei Bildung von Orthovanadat.

Eine Lösung von $Na_3HV_6O_{17}$, die in Bezug auf $V = 0{\cdot}0168$-norm., auf $Na = 0{\cdot}0084$-norm. war, wurde versetzt mit 0·0420-norm. $NaOH$, so dass die Konzentration $Na:V = 3:1$ war.

Tabelle 13.

| Zeit in Minuten | Spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm | Konzentration | $0{\cdot}4343 \cdot K$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·009094 | 2613 | — |
| 14 | 0·008794 | 2323 | 0·00364 |
| 29 | 0·008515 | 2044 | 0·00368 |
| 54 | 0·008114 | 1643 | 0·00373 |
| 89 | 0·007736 | 1265 | 0·00353 |
| 132 | 0·007298 | 827 | 0·00378 |
| 218 | 0·006913 | 442 | 0·00354 |
| 325 | 0·006668 | 197 | 0·00377 |
| ∞ | 0·006471 | — | — |

Damit die Kohlensäure der Luft während der längern Versuchsdauer die Reaktion nicht beeinflussen konnte, wurden die Messungen in einem pipettenförmigen Leitfähigkeitsgefäss ausgeführt, in dem die Flüssigkeit vollkommen luftdicht abgeschlossen war.

In der letzten Spalte ist die Reaktionskonstante nach der Formel: $\log C - \log C_0 = 0{\cdot}4343\, K \cdot \vartheta$ berechnet. Man sieht, dass die Konstante ziemlich gut mit einer Reaktion erster Ordnung übereinstimmt.

Reaktionsgeschwindigkeit bei Bildung von Pyrovanadat.

Eine Lösung von $Na_3HV_6O_{17}$, die in Bezug auf $V = 0{\cdot}0195$- und auf $Na = 0{\cdot}00975$-norm. war, wurde mit 0·0292-norm. $NaOH$ versetzt. Das Verhältnis $Na:V$ war also gleich $2:1$.

Wie man sieht, verläuft auch in diesem Falle die Reaktion ziemlich genau nach der ersten Ordnung. Es war diese Übereinstimmung ja wohl vorauszusehen, denn da das $Na_3VO_4$ fast vollständig hydrolysiert ist in $Na_2\dot{H}VO_4'' + Na\dot{O}H'$, so handelt es sich im wesentlichen

um dieselbe Reaktion, nur dass das eine Mal mehr freie Hydroxylionen zugegen sind.

Tabelle 14.

| Zeit in Minuten | Spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm | Konzentration | 0·4343 . $K$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·006398 | 2798 | — |
| 8 | 0·006167 | 2567 | 0·00468 |
| 21 | 0·005862 | 2262 | 0·00440 |
| 32 | 0·005619 | 2019 | 0·00443 |
| 42 | 0·005409 | 1809 | 0·00451 |
| 59 | 0·005207 | 1607 | 0·00446 |
| 69 | 0·004962 | 1362 | 0·00453 |
| 89 | 0·004692 | 1092 | 0·00459 |
| 120 | 0·004366 | 766 | 0·00468 |
| ∞ | 0·003600 | — | — |

Reaktionsgeschwindigkeit bei Bildung des Metavanadats.

Die angewandte Lösung von $Na_3HV_6O_{17}$ war 0·0240-norm. $V$ und 0·0120-norm. $Na$. Die zugesetzte $NaOH$ war 0·0120-norm., also das Verhältnis $Na : V = 1 : 1$.

Tabelle 15.

| Zeit in Min. | Spezifische Leitfähigkeit | $C_1$ | $K_1$ | $C_2$ | $K_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·002832 | 544 | | 767 | — |
| 2·2 | 0·002765 | 477 | 0·00259 | 700 | 0·00180 |
| 5·5 | 0·002659 | 371 | 0·00302 | 594 | 0·00201 |
| 8·2 | 0·002568 | 280 | 0·00330 | 503 | 0·00222 |
| 11·2 | 0·002475 | 187 | 0·00351 | 410 | 0·00242 |
| 14·2 | 0·002384 | 96 | 0·00414 | 319 | 0·00268 |
| 17·5 | 0·002291 | | | 226 | 0·00303 |
| 20·0 | 0·002224 | | | 159 | 0·00341 |
| 23·0 | 0·002155 | | | 90 | 0·00405 |
| 26·0 | 0·002105 | | | — | — |
| 33·5 | 0·002065 | | | | |
| 75·0 | 0·002104 | | | | |
| ∞ | 0·002288 | | | | |

Eigentümlicherweise geht bei dieser Reaktion die Leitfähigkeit durch ein Minimum, indem nach 33·5 Minuten ein tiefster Stand der Leitfähigkeit erreicht wird, dieselbe aber nach längerer Zeit wieder ansteigt. Es geht hieraus hervor, dass hier zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, von denen die eine mit Zunahme, die andere mit Abnahme der Leitfähigkeit verbunden ist.

Es war daher auch nicht zu verwundern, dass die nach der ersten Reaktionsordnung berechneten Konstanten nicht übereinstimmten, da der Wert für die Endkonzentration unbestimmt ist. Unter den mit Index 1 bezeichneten Konstanten ist als Wert für die Endkonzentration die

spezifische Leitfähigkeit nach der Zeit $\infty = 0{\cdot}002258$ angenommen. Unter den mit Index 2 bezeichneten Rubriken ist die Konzentration bezogen auf das Minimum als Endwert der Leitfähigkeit, also auf 0·002065.

Ebensowenig, wie nach der ersten Ordnung stimmen auch die nach der zweiten und noch höhern Ordnungen berechneten Konstanten überein.

Was nun die beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen betrifft, so liegt jedenfalls der mit Leitfähigkeitsabnahme verbundenen dieselbe Reaktion zu Grunde, wie bei den beiden vorhergehenden Messungen, nämlich das Verschwinden der Hexavanadationen unter dem Einfluss der Hydroxylionen. Die andere mit Zunahme der Leitfähigkeit verbundene Reaktion würde dann auf Rechnung der komplizierten Natur des Metavanadats und dessen allmähliche Umwandlung zurückzuführen sein, da sich diese Zunahme nur zeigt, wenn die Bedingungen für die Entstehung des Metavanadats gegeben sind.

Im übrigen ist der Verlauf der Reaktion nach der ersten Ordnung wieder ein Beispiel dafür, dass gerade die kompliziertesten Vorgänge meist nach sehr einfachen Reaktionsordnungen verlaufen, während doch die Formel eine viel höhere verlangt.

Im Falle des Orthovanadats z. B. ist die Lösung in Bezug auf $HV_6O_{17}''' = 0{\cdot}0028$-norm., während die zugesetzte Natronlauge 0·0420-normal ist. Der Vorgang verläuft also nach der Formel:

$$V_6O_{17}''' + 15\,OH' = 6\,VO_4''' + 8\,H_2O.$$

Beim Pyrovanadat ist die Konzentration $HV_6O_{17}''' = 0{\cdot}00325$-norm., $NaOH = 0{\cdot}0292$-norm. Dies entspricht der Formel:

$$HV_6O_{17}''' + 9\,OH' = 2\,V_2O_7'''' + 5\,H_2O.$$

Beim Metavanadat beträgt die Konzentration $HV_6O_{17}''' = 0{\cdot}0040$-, $NaOH = 0{\cdot}0120$-norm., entsprechend der Formel:

$$HV_6O_{17}''' + 3\,OH' = 3(V_3O_9)''' + 2\,H_2O.$$

### 2. Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von überschüssigen Wasserstoffionen.

Es wurde auch noch die Geschwindigkeit des Vorgangs gemessen, der eintritt, wenn man eine Lösung von Hexavanadat mit überschüssiger Säure versetzt. Auch dieser Vorgang verläuft, wie aus nachfolgender Tabelle 16 ersichtlich ist, nach der ersten Ordnung. Nur stimmen in diesem Falle die Konstanten nicht so gut überein, da die Versuchsfehler hier sehr gross werden, weil die ganze Reaktion in weniger als 10 Minuten praktisch zu Ende verläuft.

Die bisher beobachteten Zeiterscheinungen sind sämtlich auf eine langsame Umwandlung der gelben Hexavanadationen zurückzuführen.

Tabelle 16.

| Zeit in Sekunden | Spezifische Leitfähigkeit | Konzentration zur Zeit $\vartheta$ | $0{\cdot}4343 \cdot K$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·00 1533 | 295 | — |
| 40 | 0·00 1478 | 240 | 0·0022 |
| 70 | 0·00 1430 | 192 | 0·0026 |
| 110 | 0·00 1391 | 153 | 0·0025 |
| 147 | 0·00 1363 | 125 | 0·0025 |
| 190 | 0·00 1339 | 101 | 0·0024 |
| 235 | 0·00 1320 | 82 | 0·0027 |
| 275 | 0·00 1304 | 66 | 0·0023 |
| 390 | 0·00 1281 | 43 | 0·0021 |
| 440 | 0·00 1269 | 31 | 0·0022 |
| $\infty$ | 0·00 1238 | — | |

Wie aber schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, wäre nach Analogie mit den Phosphorsäuren zu erwarten gewesen, dass auch der Übergang der Metavanadate in die Pyro- und Orthovanadate nicht plötzlich erfolgte. Zu diesem Zwecke wurden farblose Lösungen von Natriummetavanadat mit solchen Mengen Natronlauge versetzt, dass die Lösungen die Zusammensetzung des Pyro- und Orthovanadats erhielten. Es zeigte sich aber selbst bei wochenlangem Stehen der Lösungen keine Änderung der Leitfähigkeit.

In dieser Beziehung herrscht also zwischen dem Verhalten der Phosphate und Vanadate ein wesentlicher Unterschied.

## D. Zusammenfassung.

Der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende Resultate zu entnehmen:

1. Aus Neutralisationsversuchen, bei denen die elektrische Leitfähigkeit als Indikator diente, erstrebte man, einen ersten Anhalt zu gewinnen für die Bedingungen des Entstehens und der gegenseitigen Umwandlung der verschiedenen Formen der Vanadinsäure. Zur Orientierung wurden die Vanadatkurven verglichen mit den betreffenden Kurven der Chromate und Phosphate. Gleichzeitig wurden durch Anwendung verschiedener Indikatoren, wie Phenolphtaleïn, Methylorange und Kongorot, die Ergebnisse der Leitfähigkeitskurven wesentlich unterstützt.

2. Dem Metavanadat kommt nach den angestellten Gefrierpunktsbestimmungen das dreifache Molekulargewicht wie bisher zu, also die Formel $Na_3V_3O_9$.

3. In Lösungen von Pyrovanadat existieren die Ionen der Pyrosäure $V_2O_7''''$ und nicht, wie es auch möglich gewesen wäre, die sauren Vanadationen $HVO_4''$.

4. Das Orthovanadat ist in Lösung fast vollständig zerfallen in Pyrovanadat und freie Natronlauge nach der Formel:

$$2\,Na_3'VO_4''' = Na_4'V_2O_7'''' + 2\,Na'OH'.$$

5. Mittels Wasserstoffsuperoxyd wurde aus dem Pentoxyd $V_2O_5$ die freie Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ dargestellt.

6. Die Salze der sogenannten kondensierten Vanadinsäuren sind als die sauern Salze der Hexavanadinsäure aufzufassen. Insbesondere kommt dem von Roscoe untersuchten Tetravanadat, $Na_2V_4O_{11}$, die Formel $Na_3HV_6O_{17}$ zu und dasselbe ist daher tertiäres Hexavanadat, während das Hexavanadat, $Na_2V_6O_{16}$, identisch ist mit $Na_2H_2V_6O_{17}$ und daher als sekundäres Hexavanadat zu bezeichnen ist. Das neutrale Hexavanadat, $Na_4V_6O_{17}$, ist in Lösung nicht beständig, sondern zerfällt in $Na_3HV_6O_{17} + NaOH$.

7. Durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren wird aus den Hexavanadaten die freie Hexavanadinsäure abgeschieden. Doch ist dieselbe sehr unbeständig und zersetzt sich in etwas konzentrierteren Lösungen rasch in Pentoxyd, welches sich als brauner Niederschlag abscheidet. Diese Zersetzung wird durch Kochen der Lösung oder Zusatz von überschüssigen Wasserstoffionen sehr beschleunigt.

8. Bei noch weiterm Säurezusatz geht das Pentoxyd als Kation wieder in Lösung.

9. Die Geschwindigkeit der Reaktion, welche beim Verschwinden der gelben Hexavanadationen, $HV_6O_{17}'''$, bei Gegenwart von freien Hydroxylionen erfolgt, wurde gemessen und erwies sich als erster Ordnung.

10. Ebenfalls der ersten Ordnung angehörig ergab sich die Reaktion, die beim Verschwinden der Hexavanadationen mit überschüssigen Wasserstoffionen eintritt.

11. Im Gegensatz zu den Phosphaten geht der Übergang vom Metavanadat in das Pyro- und Orthovanadat momentan vor sich.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, dem ich auch an dieser Stelle für das der Arbeit stets bewiesene Interesse meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Ferner bin ich dem Subdirektor unseres Instituts, Herrn Privatdozenten Dr. Luther, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet für seine bereitwilligst erteilten Ratschläge und die freundliche Hilfeleistung, die er mir bei jeder Gelegenheit gewährt hat.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, April 1903.

# Über die Auflösung von Metallen. II.

Von

**T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Mitteilung über die Auflösung von Metallen veröffentlicht[1]), wo wir zu erweisen suchten, dass die Auflösung der Metalle durch die Tätigkeit galvanischer Lokalelemente bewirkt wird, und dass mit Hilfe dieser Auffassung die bei der Auflösung von Metallen auftretenden Erscheinungen der Hauptsache nach erklärt werden können. Wir möchten heute einige weitere Stützen dieser Auffassung vorlegen und einige ältere Untersuchungen über das in Rede stehende Phänomen besprechen.

**Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnter Schwefelsäure.**

Wir haben einige von dem einen von uns[2]) ausgeführten Versuche über die Auflösung von Zink in 0·1—0·5-norm. Schwefelsäure berechnet. Die Rechnungen wurden in genau derselben Weise wie früher ausgeführt[3]). Es ist somit zu beachten, dass die Auflösungsgeschwindigkeit angegeben wird durch die Anzahl der ccm Wasserstoff von $+18^{0}$ und 750 mm Druck, die pro Minute entwickelt werden. Des weitern sind zum Vergleich die Werte der Auflösungsgeschwindigkeit in der verschieden konzentrierten Säuren gewählt, die dem Moment entsprechen, da 45% des verwendeten Zinkdrahtes gelöst ist, und wobei also die Oberfläche des Zinkdrahtes eine bestimmte Form hat. Dabei sind 0·011 g-Äquivalente Säure verbraucht worden. Die Ionenkonzentrationen — in g-Äquivalenten pro Liter ausgedrückt — sind, wie früher, nach der von Arrhenius angegebenen und von Kay[4]) benutzten Methode berechnet worden.

Das Resultat der letztgenannten Rechnung ist in Tabelle 1 wiedergegeben, wo $\alpha$ den Dissociationsgrad des betreffenden Elektrolyten und $C_{H^{\cdot}}$, $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ die Konzentrationen der Wasserstoff- und Zinkionen bezeichnet.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 1 (1901).

[2]) Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901).

[3]) Loc. cit. S. 9. [4]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 502 (1898—1899).

Tabelle 1.

| Konzentration der Schwefelsäure | Erste Approximation | | | | Zweite Approximation | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_{H_2SO_4}$ | $C_{H^\cdot}$ | $\alpha_{ZnSO_4}$ | $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ | $\alpha_{H_2SO_4}$ | $C_{H^\cdot}$ | $\alpha_{ZnSO_4}$ | $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ |
| 0·1 | 0·5804 | 0·05165 | 0·3942 | 0·00434 | 0·582 | 0·0518 | 0·362 | 0·0040 |
| 0·15 | 0·5621 | 0·07813 | 0·3650 | 0·00402 | 0·566 | 0·0787 | 0·323 | 0·0036 |
| 0·2 | 0·5520 | 0·10430 | 0·3421 | 0·00376 | 0·551 | 0·1042 | 0·295 | 0·0032 |
| 0·25 | 0·5462 | 0·13060 | 0·3260 | 0·00359 | 0·546 | 0·1305 | 0·277 | 0·0030 |
| 0·3 | 0·5416 | 0·15650 | 0·3140 | 0·00345 | 0·541 | 0·1564 | 0·256 | 0·0028 |
| 0·4 | 0·5350 | 0·20810 | 0·2935 | 0·00323 | 0·535 | 0·2081 | 0·235 | 0·0026 |
| 0·5 | 0·5288 | 0·25860 | 0·2756 | 0·00303 | 0·529 | 0·2587 | 0·212 | 0·0023 |

Das Leitvermögen der Lösungen, $\varkappa$, ist mit Hilfe der in Tabelle 1 enthaltenen Werte der Ionenkonzentrationen berechnet worden; das Resultat gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

| Konzentration der Schwefelsäure | $\varkappa$ |
|---|---|
| 0·1 | 0·0205 |
| 0·15 | 0·0309 |
| 0·2 | 0·0408 |
| 0·25 | 0·0510 |
| 0·3 | 0·0610 |
| 0·4 | 0·0810 |
| 0·5 | 0·1006 |

Unsere Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit $\varrho$ des Zinks war[1]):

$$\varrho = 0{\cdot}217\,\frac{\varkappa}{C}\,(A + 2\log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}), \qquad (1)$$

wo $C$ die Widerstandskapazität der Anordnung ist. $C$ ist durch die frühern Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bekannt und $= 0{\cdot}255$ gefunden. Die Konstante $A$ wurde damals $= 4{\cdot}73$ gefunden, während mit Hilfe des von Caspari angegebenen Wertes der Überspannung am Blei folgender Wert berechnet wurde:

$$A = \frac{0{\cdot}13}{0{\cdot}0288} = 4{\cdot}51.$$

0·13 ist die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft des Elements:

$Zn$ | norm. $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung | norm. $H^\cdot$-Lösung | $H_2$ + platiniertes $Pt$,

und der Überspannung des Bleies. Nun dürfte es angemessen erscheinen, denselben Wert von $A$ wie früher zu benutzen. Dies geht aber nicht gut, was offenbar darauf beruht, dass in Schwefelsäure saures Zinksulfat entsteht, und hierdurch die elektromotorische Kraft geändert wird. Es

[1]) Loc. cit. S. 8.

dürfte durch die Bildung des sauren Zinksulfats die Konzentration der Zinkionen vermindert werden, wodurch die elektromotorische Kraft des Lokalelements erhöht wird. Es gibt sich dies dadurch kund, dass bei der Berechnung der Konstanten der Formel (1) aus den Versuchen mit Schwefelsäure ein beinahe 50% höherer Wert der Konstante $A$ herauskommt als der oben angeführte, aus den Versuchen mit $HCl$ berechnete Wert derselben Konstante. Da indes die Widerstandskapazität bei den beiden Versuchsreihen dieselbe sein muss, so haben wir durch Einsetzen des früher gefundenen Wertes von $C$ aus den Versuchen mit Schwefelsäure den Mittelwert der Konstante $A$ berechnet. Wir fanden so:

$$A = 6{\cdot}868,$$

was darauf hinauskommt, dass in Schwefelsäure, infolge der Bildung von saurem Zinksulfat, die elektromotorische Kraft der Lokalelemente etwas höher ist. Wenn mit Hilfe der Werte $A = 6{\cdot}868$, $C = 0{\cdot}255$ die Auflösungsgeschwindigkeit berechnet wird, so ergibt sich folgendes:

Tabelle 3.

| Konzentration der Schwefelsäure | $\varrho$ gef. | $\varrho$ ber. |
|---|---|---|
| 0·1 | 0·131 | 0·117 |
| 0·15 | 0·196 | 0·187 |
| 0·2 | 0·264 | 0·257 |
| 0·25 | 0·321 | 0·331 |
| 0·3 | 0·390 | 0·405 |
| 0·4 | 0·528 | 0·558 |
| 0·5 | 0·677 | 0·713 |

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist ganz befriedigend, obwohl nicht so gut wie bei der Salzsäure. Dies dürfte eben auf die Bildung von saurem Zinksulfat beruhen, ausserdem ist unsere Berechnungsweise — die zur Zeit wohl einzig mögliche — nicht einwandsfrei, da es offenbar nicht sicher ist, dass der Einfluss der Bildung von saurem Zinksulfat bei allen Konzentrationen derselbe ist. Wir betrachten doch diese Rechnung als eine gute Stütze für die Theorie der Lokalelemente, denn:

1. ist gezeigt worden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure durch eine Formel von ähnlicher Art wie bei Salzsäure wiedergegeben werden kann,

2. haben wir hierbei den bei Salzsäure gefundenen Wert der Widerstandskapazität benutzen können.

**Ältere Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen.**

Wir haben die frühere Literatur über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle genau studiert, in der Hoffnung, einige Versuchsreihen

finden zu können, mit Hilfe derer die Theorie der Lokalströme einer weitern, quantitativen Prüfung unterzogen werden konnte. Die ausführlichsten von den ältern Versuchen verdanken wir Guldberg und Waage[1]), Spring und Aubel[2]), sowie Kajander[3]). Bei den Versuchen von Guldberg und Waage, sowie von Spring und Aubel kamen konzentriertere Säuren zur Verwendung, und da kommen verschiedene Fehlerquellen, wie z. B. lokale Erwärmung, hinzu; ausserdem wird die Berechnung der Ionenkonzentrationen in konzentrierten Lösungen unsicher, so dass eine Berechnung kaum möglich erscheint.

Die lokale Erwärmung dürfte bei Versuchen mit konzentriertern Säuren die wichtigste Fehlerquelle sein, denn wie aus den von dem einen von uns ausgeführten Versuchen hervorgeht[4]), wächst der Einfluss der Temperatur stark mit der Konzentration der Säure. Nur bei sehr schwachen Konzentrationen kann der Einfluss der Temperatur ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden. Alle Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit bei höhern Konzentrationen der Säuren müssen deshalb als zweifelhaft bezeichnet werden, falls nicht eine Korrektion wegen des Einflusses der Erwärmung angebracht werden kann.

Kajander hat die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Säuren, auch sehr verdünnten, untersucht. Er benutzte eine Magnesiumscheibe von z. B. 1 qdm Oberfläche, die während einer kurzen Zeit, z. B. einer Minute, in der Säure untergetaucht wurde, wonach der Gewichtsverlust der Scheibe bestimmt wurde. Eine Berechnung der Beobachtungen von Kajander erscheint hauptsächlich aus dem Grunde beinahe unmöglich, weil die Konzentration der in der Lösung vorkommenden Magnesiumionen während des Versuchs variiert; sie ist anfangs gleich Null und wächst bis zu einem Werte, die der aufgelösten Menge Magnesium entspricht. Die Bestimmung der während einer Minute aufgelösten Magnesiummenge gibt also nur einen Mittelwert der Auflösungsgeschwindigkeit während dieser Zeit. Ausserdem dürften die Beobachtungsfehler bei Kajanders Versuchen ungewöhnlich hoch sein; in der Mehrzahl der Fälle betrug die Menge des aufgelösten Magnesiums nur wenige Milligramme.

In einer Beziehung erscheinen jedoch die Versuche von Kajander so bemerkenswert, dass wir kurz darauf eingehen möchten. Kajander

[1]) Études sur les affinités chimiques. Christiania 1867.

[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505 (1887); im Auszuge: Diese Zeitschr. **1**, 465 (1887).

[3]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **12** (1), 61 (1880); **13** (1), 246. 331 und 457 (1881). Referate in Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2053 und 2677 (1881).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 233 (1901).

hat nämlich nach seiner Methode bei mehrern Säuren ($H_2SO_4$, $HCl$, $H_3PO_4$, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) die Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedensten Konzentrationen untersucht und dabei den Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit konstatiert. Da in dem kurzen Referat in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft keine Ziffern gegeben sind, so sei hier eine Versuchsreihe mit Essigsäure wiedergegeben, wo der erwähnte Zusammenhang am deutlichsten hervortritt[1]).

Tabelle 4.

| mg aufgelöstes $Mg$ pro Sekunde und 1 qdm Oberfläche | Normalität der Essigsäure |
|---|---|
| 0·0009 | 0·238 |
| 0·0013 | 0·460 |
| 0·0022 | 0·921 |
| 0·0035 | 1·857 |
| 0·0035 | 2·476 |
| 0·0088 | 3·714 |
| 0·0101 | 5·000 |
| 0·0112 | 6·713 |
| 0·0082 | 8·730 |
| 0·0060 | 10·270 |
| 0·0032 | 12·460 |
| 0·0013 | 15·413 |

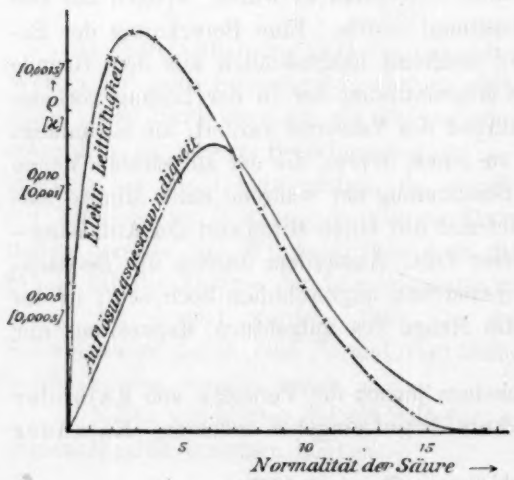



Fig. 1.

In der Figur 1 sind diese Werte, ebenso die Leitfähigkeit der Essigsäure[2]) eingetragen.

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Leitfähigkeit ist unzweideutig. Bei den andern Säuren konstatierte Kajander eine ähnliche Abhängigkeit; bei den stärkern Säuren ($HCl$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$) ist jedoch der Verlauf der Auflösungskurve unregelmässiger, wahrscheinlich

[1]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **13** (1), 457 (1881).

[2]) Nach Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

weil hier bei passenden Konzentrationen die Auflösungsgeschwindigkeit riesig gesteigert wird, und daher wohl lokale Erwärmung u. dergl. das Resultat beeinflusst. Es werden daher diese Versuchsreihen von uns nicht wiedergegeben.

Auch de la Rive, auf dessen Arbeit wir später zurückkommen, hat die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet und sagt aus, dass das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit bei dem Maximum der Leitfähigkeit auftritt — eine Behauptung, die doch offenbar nicht unbedingt gelten kann, da auch die Grösse der elektromotorischen Kraft von Einfluss ist. In der von dem einen von uns früher veröffentlichten Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks ist auch der Zusammenhang mit der Leitfähigkeit betont[1]).

Selbstverständlich kann diese Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Säure nicht unbedingt als eine Stütze der Theorie der Lokalströme bezeichnet werden; nur so viel kann daraus gefolgert werden, dass die Konzentration der Wasserstoffionen für die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ausschlaggebend ist.

Spring und Aubel[2]) haben sehr sorgfältige Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren ausgeführt. Sie benutzten ein Zink, das 0·6% *Pb* enthielt, und stellten davon Kugeln von 0·95 cm Durchmesser dar. Das Gewicht einer solchen Kugel beträgt also 3·15 g, und bei der Auflösung derselben werden 1145 ccm Wasserstoff von $+15^0$ und 760 mm Druck frei gemacht. Die Kugeln wurden immer in eine gerade zur Auflösung ausreichenden Menge Säure getaucht. Die untersuchten Säuren waren hauptsächlich *HCl*, *HBr*, *HJ*; von der Chlorwasserstoffsäure wurden 5, 10 und 15 g pro 100 ccm genommen und von den andern Säuren äquivalente Mengen. Es wurden für jede Konzentration der drei genannten Säuren bei 15, 35 und $55^0$ Beobachtungen gemacht. Es wurden während der ganzen Zeit der Auflösung Beobachtungen gemacht und dabei die Anzahl Sekunden notiert, die zu Entwicklung von je 50 ccm Wasserstoff erforderlich waren, und dann das pro Sekunde entwickelte Volumen Wasserstoff berechnet. Wenn diese Werte in einer Kurve eingetragen werden, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder beliebigen Stufe der Auflösung ablesen.

Die Verfasser stellen für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende einfache Formel auf: $\varrho = K.S.C$,

[1]) Loc. cit. S. 247.

[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505 (1887); im Auszuge Diese Zeitschr **1**, 465 (1887).

wo $\varrho$ die pro Zeiteinheit entwickelte Menge Wasserstoff,
$K$ eine Konstante,
$S$ die Oberfläche der Zinkkugel bei dem betreffenden Moment,
$C$ die Totalkonzentration der Säure, angegeben z. B. in g-Äquivalenten pro Liter, bei dem betreffenden Moment.

Nach Spring und Aubel wäre also die Auflösungsgeschwindigkeit der Oberfläche der Zinkkugel und der Totalkonzentration der Säure proportional.

Die Oberfläche $S$ der Zinkkugel für ein bestimmtes Moment berechnen die Verfasser in folgender Weise. Sie setzen:

$$\left(\frac{r_t}{r_0}\right)^3 = \frac{A_0 - A_t}{A_0},$$

wo $r_0$ und $r_t$ die Radien der Zinkkugel im Anfang und zur Zeit $t$,
$A_0$ die Wasserstoffmenge, die bei der Auflösung der ganzen Kugel entwickelt wird,
$A_t$ die zur Zeit $t$ entwickelte Wasserstoffmenge.

Nachdem $r_t$ berechnet worden ist, wird die Oberfläche der Zinkkugel berechnet. Die obige Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit suchen die Verfasser durch ihre Versuche zu begründen; hierbei ist folgendes zu bemerken.

1. Die obige geometrische Berechnung der Oberfläche setzt offenbar voraus, dass die Auflösung des Zinks in der Weise fortschreitet, dass der Zinkkörper immer dieselbe geometrische Gestalt besitzt. Das ist erfahrungsgemäss nicht der Fall, denn der Angriff des Metalls geschieht sehr ungleichmässig, und es entstehen sehr unregelmässige Vertiefungen im Metallstück. Die mathematische Berechnung der Oberfläche des Zinkkörpers für ein bestimmtes Moment erscheint daher sehr zweifelhaft.

2. Es ist vom theoretischen Standpunkt schwer zu verstehen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Totalkonzentration der Säure wäre. Man würde doch wenigstens annehmen müssen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Wasserstoffionen sei; bei einem Gehalt von 5, 10 und 15 g *HCl* pro 100 ccm ist es aber eine grobe Annäherung, die Konzentration der Wasserstoffionen proportional der Totalkonzentration der Säure zu setzen. Weit wichtiger ist aber, wie wir schon früher angeführt haben[1]), dass man, wenn man die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle mit Hilfe des Gesetzes der Massenwirkung in derselben Weise interpretieren will, wie bei Reaktionen zwischen gelösten Stoffen, doch annehmen muss, dass

[1]) Ericson-Aurén und Palmaer, loc. cit. S. 2.

die Auflösungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration sei. Es müssen ja doch zwei Wasserstoffionen ihre Ladung an ein Zinkatom abgeben, damit ein Zinkion entsteht, falls man nicht wiederum annehmen will, dass die Reaktion in zwei Stufen sich vollzieht, wozu es doch keinen Grund gibt.

Die Behauptung von Spring und Aubel, dass die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, steht auch im grellsten Widerspruch mit den oben citierten Beobachtungen von de la Rive, Kajander und dem einen von uns, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit vielmehr von der elektrischen Leitfähigkeit der Säure abhängt und bei hohen Konzentrationen, wo die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, auch selbst vermindert wird.

Wenn also die Formel von Spring und Aubel in theoretischer Hinsicht sehr unwahrscheinlich erscheint, so erhebt sich doch die Frage, wie die Verfasser in ihren Versuchen eine Begründung ihrer Formel gefunden haben können.

Um die Sachlage beurteilen zu können, dürfte es notwendig sein, einige Versuchsreihen graphisch zu reproduzieren — in derselben Weise, wie es die Verfasser selbst getan haben. In der Fig. 2 sind die Versuche mit 5, 10 und 15 g *HCl* pro 100 ccm bei $+15^0$ wiedergegeben.

Die Abscissen bezeichnen die totale Menge des seit Anfang des Versuches entwickelten Wasserstoffs in ccm; bei 1145 ccm ist die Reaktion beendigt. Die Ordinaten bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeit (ccm Wasserstoff pro Sekunde). Die Kurven geben die wirklichen Reaktionsgeschwindigkeiten in jedem Moment der Auflösung für die drei Konzentrationen wieder; die Punkte bezeichnen dabei die direkt beobachteten Werte. Die Kreuze bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach der oben erwähnten Methode für eine Oberfläche berechnet sind, die gleich der ursprünglichen wäre. Diese Werte sind berechnet worden für die Momente, wo $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ der ganzen Wasserstoffmenge entwickelt worden sind. Die geraden Linien sollen nach Spring und Aubel die Reaktionsgeschwindigkeit angeben, falls die Oberfläche des Zinks konstant gewesen wäre; die Reaktionsgeschwindigkeit sollte dann proportional der Totalkonzentration der Säure sein.

Wir bemerken zuerst, dass Spring und Aubel nur die „Korrektion" für die Änderung der Oberfläche an den Werten angebracht haben, die $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung entsprechen. Sie haben es als genügend betrachtet, „de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point 1145 ccm, qui marque la fin de la

réaction"[1]). Wir haben es für notwendig erachtet, diese Rechnung für noch einen Punkt, $^1/_4$ Umsetzung, auszuführen, um eine weitere Kontrolle zu gewinnen.

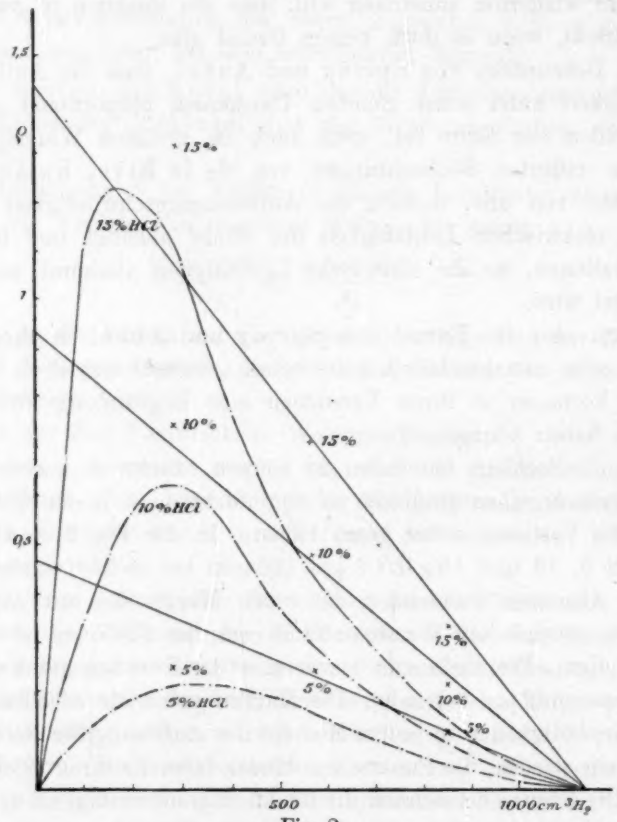



Fig. 2.

Ein Blick auf die Fig. 2 lehrt nun, dass die „korrigierten" Werte für $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung mit dem Punkte *A* so ziemlich auf geraden Linien liegen. Mit den Werten für $^1/_4$ Umsetzung ist dies nicht mehr der Fall. Bei 55° ist die Übereinstimmung besser, bei 35° wiederum schlechter, und es gilt dies auch, wenn man nur die zwei von den Verfassern berechneten Punkte, $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung berücksichtigt. Bei *HBr* geben die Verfasser selbst an, dass die Forderungen ihrer Formel garnicht erfüllt sind. Für *HJ* haben die Verfasser keine Kurven angegeben. Wir haben deshalb nach der Methode der Verfasser ihre

[1]) Loc. cit. S. 536.

Versuche mit *HJ* berechnet und geben in Fig. 3 als Beispiel die Kurven für *HJ* bei 15°.

Wie man sofort ersieht, ist die Bedingung, dass die „korrigierten" Werte der Auflösungsgeschwindigkeit und der Punkt, der den Schluss der Reaktion bezeichnet, auf geraden Linien liegen sollen, gar nicht erfüllt. Dasselbe gilt für die Versuche mit *HJ* bei 35 und 55°.

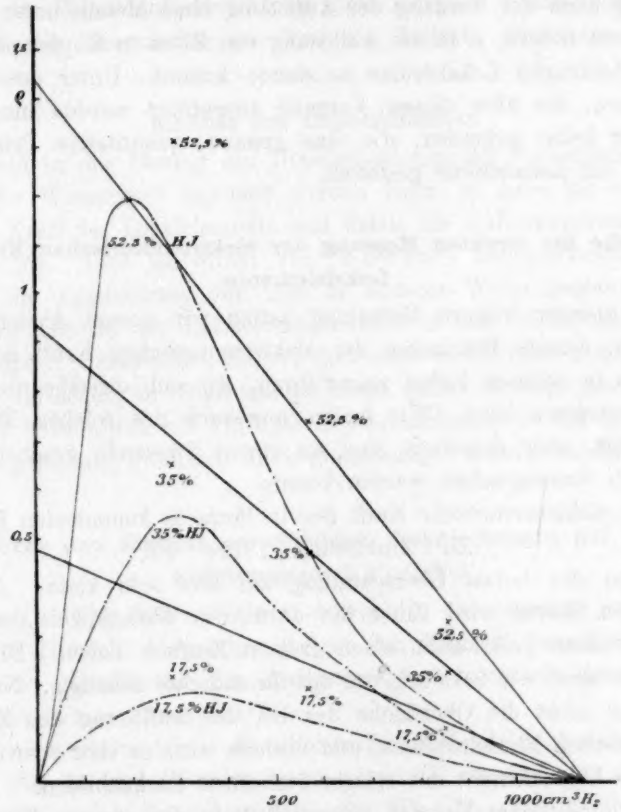



Fig. 3.

Nach alledem darf man wohl behaupten, dass die an und für sich unwahrscheinliche Formel der Verfasser durch die Versuche nicht genügend begründet ist, und dass der Umstand, dass die Formel für $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung bei *HCl* stimmt, auf einem Zufall zu beruhen scheint.

Wir möchten gern die Theorie der Lokalströme an den übrigens sehr exakten Messungen von Spring und Aubel geprüft haben; eine solche Prüfung lässt sich aber leider kaum ausführen. Die Berechnung wird aus früher genannten Gründen zu unsicher.

Überhaupt wäre es sehr erwünscht, die Theorie der Lokalströme an weitern geeigneten Versuchen prüfen zu können; bei solchen Versuchen wäre es angemessen, verdünnte Säuren in relativ grosser Menge zu verwenden und dabei dem Zink ein Metall einzuverleiben, an dem die Überspannung klein ist.

Wir brauchen wohl kaum besonders zu betonen, dass nach unserer Meinung auch der Vorgang der Auflösung eines Metalls unter Verdrängung eines andern, z. B. die Auflösung von Eisen in Kupfersulfatlösung, durch elektrische Lokalströme zu stande kommt. Unter den wenigen Versuchen, die über diesen Vorgang ausgeführt worden sind, haben wir aber keine gefunden, die eine genaue, quantitative Prüfung der Theorie der Lokalströme gestatten.

### Versuche zur direkten Messung der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente.

In unserer frühern Mitteilung hatten wir unsere Absicht ausgesprochen, direkte Messungen der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente in solchen Fällen auszuführen, wo sich dieselbe nicht leicht vorausberechnen lässt. Wir haben uns auch mit solchen Messungen beschäftigt, aber dieselben sind an einem Umstande gescheitert, der eigentlich vorausgesehen werden konnte.

Die elektromotorische Kraft des in Betracht kommenden Elements:

*Zn* | Zinklösung | Säure | *Pb*

ist wegen der hohen Überspannung am Blei sehr klein. Auch bei schwachen Säuren wird daher die durch die Wirksamkeit des Stroms hervorgerufene Polarisation einen grossen Einfluss haben. Die Polarisation ist aber, wie bekannt, von der Stromdichte abhängig. Nun kennt man aber nicht die Oberfläche des bei der Auflösung des Zinks zurückgelassenen Bleischwamms, und deshalb wird es sehr schwierig, das wirkende Lokalelement mit einiger Sicherheit nachzubilden.

Ein qualitativer Versuch veranschaulicht den grossen Einfluss der Stromdichte oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Grösse der Oberfläche des Bleies auf die elektromotorische Kraft des Elements Zink | Zinklösung | Säure | Blei. Wenn auf ein Stück von möglichst reinem Zink[1]), das an und für sich mit z. B. 10%iger Salzsäure nur äusserst langsam Wasserstoff entwickelt, etwas elektrolytisch niedergeschlagener Bleischwamm geklebt wird, so bemerkt man eine sehr lebhafte Ent-

[1]) Von Kahlbaum bezogen, und wahrscheinlich nur durch etwa 0·005 % fremde Metalle verunreinigt.

wicklung von Gas, das von dem angeklebten Bleischwamm ausgeht. Den gleichen Effekt, obschon ein wenig schwächer, bewirkt der Bleischwamm, der beim Auflösen von Handelszink in Säuren zurückbleibt, und, noch etwas schwächer, Bleischwamm von einer negativen Akkumulatorenplatte. Wenn man aber an dem reinen Zinkstück ein Bleiblech befestigt oder, wegen des bessern Kontaktes, etwas Blei darauf schmilzt, so wird die Wasserstoffentwicklung nicht merklich beschleunigt, offenbar weil die Stromdichte an dem als Kathode dienenden Blei zu hoch wird.

### Einfluss von Depolarisatoren.

Wenn in der Lösung ein Depolarisationsmittel vorhanden ist, wodurch der Wasserstoff oxydiert werden kann, so muss die elektromotorische Kraft des Lokalelements und damit die Auflösungsgeschwindigkeit steigen. Dies ist direkt von Weeren[1]) nachgewiesen worden, obwohl die Erscheinung von ihm in anderer Weise gedeutet wurde. Nach der Theorie der Lokalelemente wird es also leicht erklärt, dass z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, die sonst nicht Wasserstoff zu entwickeln vermögen, in Salpetersäure leicht gelöst werden. Die Salpetersäure ist bekanntlich ein kräftiges Depolarisationsmittel für Wasserstoff, und die Auflösung geschieht unter gleichzeitiger Reduktion der Salpetersäure.

### Über den Einfluss verschiedener Beimischungen auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

De la Rive hat in seiner, sowohl in theoretischer wie experimenteller Hinsicht klassischen Arbeit den Einfluss verschiedener beigemischter Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in geeigneter Weise untersucht[2]).

Er verwendete dabei: destilliertes Zink; Handelszink durch 1% *Fe*, Spuren von *Sn* und *Pb* nebst ziemlich viel *Cd* verunreinigt; destilliertes Zink, dem durch Schmelzen 10% *Sn*, *Pb*, *Cu* oder *Fe* beigemischt waren.

Er bestimmte die maximale Auflösungsgeschwindigkeit für diese Zinksorten in verschieden konzentrierter Schwefelsäure; seine Beobachtungen beziehen sich also auf eine Epoche, wo die Induktionszeit schon vorüber war.

Er fand dabei, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der verschie-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1785 (1891).
[2]) Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830).

denen Zinksorten sich in folgende Reihe ordnen lassen, wobei das destillierte Zink die geringste Auflösungsgeschwindigkeit zeigte: destilliertes Zink, *Zn* mit 10% *Sn*, *Zn* mit 10% *Pb*, *Zn* mit 10% *Cu*, *Zn* mit 10% *Fe*; Handelszink. „Zink mit Zinn und Zink mit Blei differieren sehr wenig, und Zink mit Eisen hat immer dieselbe Quantität Gas geliefert, wie das Handelszink."

Dass Zink mit Eisen dieselbe Auflösungsgeschwindigkeit gibt wie Handelszink, ist leicht verständlich, da die Hauptverunreinigung des letztern bei de la Rives Versuchen eben Eisen war; das Kadmium dürfte kaum in Betracht kommen, da es in elektromotorischer Hinsicht dem Zink so nahe steht.

Die Überspannung des Wasserstoffs bei den hier in Betracht kommenden Metallen beträgt nach Caspari in Volt[1]):

| bei | *Pb* 0·64 | *Sn* 0·53 | *Cu* 0·23 | *Fe* 0·08. |
|---|---|---|---|---|

Wir finden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit grösser ist, wenn die Überspannung kleiner ist, mit der Ausnahme, dass bei *Pb* und *Sn* die Ordnung eine entgegengesetzte ist. Einerseits sind aber die Werte der Überspannung ziemlich unsicher, anderseits war nach de la Rive der Unterschied zwischen den Auflösungsgeschwindigkeiten bei Zink—Blei und Zink—Zinn nur sehr klein, so dass man wohl diese Versuche von de la Rive als eine gute Stütze der Theorie der Lokalströme betrachten darf.

Spring und Aubel[2]) haben auch den Einfluss verschiedener beigemischter Metalle untersucht, aber in einer wenig geeigneten Weise, indem sie das Zink elektrolytisch mit verschiedenen Metallen überzogen. Hierbei wird offenbar zuerst das so hergestellte Lokalelement wirken, aber nach einiger Zeit wird das Zink genügend angegriffen worden sein, um das durch die im Zink selbst enthaltenen Verunreinigungen entstehende Lokalelement zur Wirkung kommen zu lassen. Dementsprechend fanden Spring und Aubel sofort einen hohen Wert der Auflösungsgeschwindigkeit, der indessen stetig abnahm, bis wiederum ein Ansteigen eintrat.

### Die Induktionszeit.

De la Rive, Guldberg und Waage, Spring und Aubel, sowie der eine von uns haben u. a. beobachtet, dass bei der Auflösung eines Stücks Metall in einer Säure die Geschwindigkeit zu Anfang sehr klein

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).
[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 542 (1887).

ist, dann mehr oder weniger schnell zunimmt bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Es tritt also eine sogen. Induktion auf, und die Zeit, die vom Anfang des Versuchs bis zum normalen Verlauf der Reaktion abläuft, wird als Induktionszeit bezeichnet.

Die Erklärung der Induktionszeit ist nach der Theorie der Lokalströme eine sehr einfache. Betrachten wir z. B. Zink, das durch etwa 1% Blei verunreinigt ist. Im Anfang des Versuchs befinden sich nur wenige Bleipartikelchen an der Oberfläche des Zinks, und die Oberfläche der Kathoden der Lokalelemente ist nur sehr klein. Dadurch wird einerseits die Widerstandskapazität vergrössert, und anderseits — was von grösserer Bedeutung sein dürfte — wird die Polarisation infolge der hohen Stromdichte an den kleinen Kathoden beträchtlich. In dem Masse, wie die Reaktion fortschreitet, wird mehr und mehr vom Blei blossgelegt, die Widerstandskapazität sinkt, die Polarisation ebenso, und die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt zu bis zum Maximum. Das darauf folgende Sinken ist selbstverständlich bedingt durch den Verbrauch der Wasserstoffionen, die Vermehrung der Zinkionen, sowie durch wieder steigende Widerstandskapazität und Polarisation, nachdem die Oberfläche des als Anode dienenden reinen Zinks vermindert wird.

Dafür, dass ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem Vorgang beim Auflösen der Metalle und dem Reaktionslauf in andern heterogenen Systemen, spricht auch der Umstand, dass z. B. bei der Einwirkung von Säuren auf Calciumkarbonat keine Induktion aufzutreten scheint. Boguski und Kajander scheinen nichts davon bemerkt zu haben[1]). Spring und Aubel[2]) glauben allerdings, bei der Auflösung von Marmor eine wenig ausgeprägte Induktion wahrgenommen zu haben, aber dies kann einfach darauf beruhen, dass bei ihrer Versuchsanordnung im Anfang etwas Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch möchten wir hier darauf hinweisen, dass Bruner und Tolloczko bei ihrer genauen Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper[3]) ausdrücklich angeben, dass die Erosion der verwendeten Platten (aus Gips, Benzoesäure u. s. w.) die Auflösungsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflusst; es wird dies dadurch erklärt, dass an der Grenze fest—Lösung sich eine dünne Schicht gesättigter Lösung bildet. Offenbar muss bei der Auflösung der Metalle die Sache anders liegen, da dabei die Widerstandskapazität und Polarisation der Lokalelemente mitwirken. Es ist wohl kaum notwendig, darauf hinzu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1646 (1876) und **10**, 34 (1877).
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 209 (1887).
[3]) Diese Zeitschr. **35**, 283 (1900).

weisen, dass die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen unerklärlich erscheint, wenn man nicht die Lokalelemente in Betracht zieht. Die Wasserstoffmenge, die zum Sättigen der Lösung im Anfang absorbiert wird, ist nämlich viel zu klein, um das Phänomen der Induktion bei der Auflösung von Metallen zu erklären.

**Zusammenfassung.**

Der wesentliche Inhalt unserer Mitteilung ist:

1. Es wird die Theorie der Lokalströme an Versuchen von dem einen von uns über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Schwefelsäure verschiedener Konzentration geprüft und gestützt.

2. Es werden einige ältere Arbeiten über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle besprochen und dabei nachgewiesen, dass die Formel von Spring und Aubel, nach der die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, im allgemeinen nicht richtig ist.

3. Es wird ein qualitativer Versuch zur Demonstration des Einflusses der Stromdichte beschrieben.

4. Es wird die Löslichkeit von Kupfer, Quecksilber, Silber in Salpetersäure erklärt und überhaupt der Einfluss von Depolarisatoren.

5. Es wird gezeigt, dass die alten Beobachtungen von de la Rive über den Einfluss verschiedener beigemischter Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks mit der Theorie der Lokalströme in guter Übereinstimmung stehen.

6. Die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen wird durch die Theorie der Lokalelemente leicht erklärt.

---

## Nachtrag.

Nachdem die vorstehende Abhandlung schon an die Redaktion dieser Zeitschrift eingesandt war, wurde die Dissertation von E. Brunner (Göttingen 1903): „Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen", uns freundlichst zugesandt. Der Verfasser untersucht die Bedeutung der Diffusion bei Reaktionen in heterogenen Systemen und ist u. a. zu dem interessanten Resultat gelangt, dass unter Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit in solchen Systemen dem Diffusionskoeffizienten eines der reagierenden Körper proportional sein kann. Was der Verfasser bei der Besprechung unserer frühern Arbeit[1]) anführt, veranlasst uns zu den folgenden Bemerkungen.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 1 (1902).

In einer Note (Seite 40) sagt der Verfasser, dass aus unserer Arbeit nicht hervorgehe, ob die gefundenen Werte der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks, welche wir bei unsern Berechnungen benutzt haben, auf je einer oder mehrern Beobachtungen beruhen. Wir haben doch in der Tat angegeben, dass wir die in einer von dem einen von uns ausgeführten Arbeit enthaltenen Beobachtungen benutzt haben[1]), und aus dieser Arbeit, die Brunner auch citiert, geht hervor, dass die Werte der Auflösungsgeschwindigkeit Mittel aus mehrern Beobachtungen sind.

Brunner (Seite 40) erhebt auch ein Bedenken gegen die Beweiskraft unseres Resultats, indem er sagt, wir haben nur die Auflösungsgeschwindigkeiten bei vier verschiedenen Konzentrationen der Salzsäure als Basis unserer Berechnungen zur Verfügung gehabt und daraus zwei unbekannte Konstanten berechnen müssen. Dies ist nicht ganz gerecht denn die eine der Konstanten, und zwar die elektromotorische Kraft des Lokalelements, konnte auch ganz unabhängig von den Beobachtungen berechnet werden, und es wurde in der Weise ein Wert gefunden, der sehr gut mit dem aus den Beobachtungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechneten übereinstimmt (a. a. O. Seite 190). Übrigens haben wir schon anerkannt (vergl. oben Seite 192), dass weitere quantitative Bestätigungen der Theorie der Lokalströme sehr erwünscht wären. Durch unsere in dieser Arbeit angeführten Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Schwefelsäure (oben Seite 182) glauben wir doch einen weitern Beitrag hierzu geliefert zu haben, und wir haben übrigens die Gründe angegeben, weshalb eine weitere quantitative Prüfung bis jetzt nicht ausgeführt werden konnte (oben Seiten 185, 191, 192).

Brunner citiert auch die Arbeiten von Kajander als eine Stütze seiner Ansichten. Hierzu wollen wir doch bemerken, dass wenn der Verfasser von dem russischen Original von Kajander (vergl. oben Seite 185) statt der kurzen Referate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Kenntnis genommen hätte, so würde er gefunden haben, dass Kajanders Behauptung, dass die Auflösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der innern Reibung sei, auf sehr willkürliche Gründe gestützt war, und dass Kajander in seinen spätern Arbeiten diese Ansicht gänzlich verlassen hat, und statt dessen den Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit der Säure kräftig betont.

---

[1]) Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 226, Tabelle 5 (1901).

Über den Vorgang bei der Auflösung von Metallen äussert Brunner (Seite 40): „Bekanntlich fasst man die Auflösung von Metallen unter Wasserstoffentwicklung so auf, dass Metallatome unter Mitnahme elektrischer Ladungen, als Ionen, in Lösung gehen und dafür *H*-Ionen ihre Ladung ans Metall abgeben." Ein solcher Vorgang ist nach unserer Meinung eben ein Lokalstrom, und einige weitere Äusserungen des Verfassers über die Bedeutung der Lokalströme scheinen uns mit der citierten Aussprache nicht recht übereinstimmend.

Soweit wir sehen können, stehen die Ansichten und Beobachtungen des Herrn Brunner mit der Theorie der Lokalströme nicht im Widerspruch, vielmehr dürften sie diese Theorie in wichtiger Weise vervollständigen. Auf die Bedeutung des Umstandes, dass die Lösung in der das Metall umgebenden Schicht und in übrigen Teilen verschieden sein dürfte, haben wir schon hingewiesen[1]), obwohl wir weder Beobachtungen, noch Rechnungen über die Diffusion gemacht haben.

Dass die Auflösung der Metalle durch Lokalströme erfolgt, glauben wir also noch jetzt; ausser den quantitativen Prüfungen, die ja wenig zahlreich sind, haben wir uns in dieser und der vorigen Arbeit bemüht, eine Reihe von qualitativen Stützen dieser Auffassung zu geben. Wie bekannt löst sich möglichst reines Zink nur äusserst langsam in Säuren, während ein Zink, das mit einem Metall von geringer Lösungstension und geringer Überspannung für Wasserstoff verunreinigt ist, sich leicht auflöst. Dass in letzterm Falle Lokalströme auftreten, dürfte wohl unleugbar sein, und dass eben diese Ströme im wesentlichen die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmen, ist schon seit langer Zeit und — wie wir uns bemüht haben nachzuweisen — auch mit Recht angenommen worden. Die wohlbekannte Tatsache, dass in einem offenen galvanischen Elemente eine Anode aus reinem Zink sich nicht auflöst, dürfte eine sehr deutliche Analogie darbieten. Eine weitere alltägliche Beobachtung lehrt, dass wenn man ein Stück möglichst reines Zink mit einem zweiten Metall von kleinerer Lösungstension und nicht zu hoher Überspannung für Wasserstoff belegt und dadurch eine merkliche Auflösung hervorruft, der Wasserstoff sich ganz überwiegend an dem fremden Metall abscheidet und nach unserer Meinung am Zink nur insofern als dessen Verunreinigungen blossgelegt werden, oder die Oberfläche des Zinks in physikalischer Hinsicht an verschiedenen Stellen verschieden ist.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 10 (1902).

Stockholm,
Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

# Über
# die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds.

Von

**A. Smits und L. K. Wolff.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Seit Dezember 1902 haben wir zwei Abhandlungen, welche diesen Gegenstand betreffen, an anderer Stelle veröffentlicht.

Die erste Mitteilung[1]) (Dezember 1902) enthält die Versuchsergebnisse bei 256°, 310° und 340°, die zweite[2]) (Ende Mai 1903) diejenige bei 445°.

Anfang Mai 1903 veröffentlichten Schenck und Zimmermann[3]) eine Abhandlung über denselben Gegenstand. Sie erhielten, obgleich ihre Methode nicht ganz richtig war, bis 360° dasselbe Resultat, welches wir Dezember 1902 schon mitteilten; bei 445° aber bekamen sie, wie sich unten zeigen wird, ganz falsche Resultate, welche wir nur teilweise erklären können.

## Einleitung.

St. Claire-Deville[4]) hat zum ersten Male gezeigt, dass $CO$ bei Rotglühhitze in $CO_2$ und $C$ zerfällt. Später fand Stammer[5]), dass, wenn man Eisenoxyd unter dem Schmelzpunkt des Glases mittels $CO$ reduziert, das reduzierte Eisen mit einer Schicht Kohlenstoff bedeckt wird, und dass also im Kontakt mit $Fe$ schon bei viel niedrigerer Temperatur Kohlenstoff abgeschieden wird.

Lothan Bell[6]) zeigte, dass dasselbe stattfindet bei Reduktion von $NiO$ und $CoO$ durch $CO$, und Schutzenberg[7]) konstatierte schon, dass es das reduzierte Metall ist, welches die Reaktion auszulösen vermag. — Er führte nämlich $CO$ bei schwacher Rotglühhitze über mit $H_2$ re-

[1]) Koninkl. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam 27. Dezbr. 1902.
[2]) Koninkl. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam 31. Mai 1903.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1231 (1903).
[4]) Compt. rend. **59**, 873; **60**, 317.
[5]) Pogg. Ann. 136 (1851), 135 (1853).
[6]) Chem. Soc. Juni 1869.
[7]) Traité de Chimie générale **2**, 475.

duzierten Eisendraht und beobachtete dabei nicht allein eine starke Kohlenabscheidung, sondern fand auch im durchgeleiteten Gase $CO_2$.

Boudouard[1]) benutzte bei seiner Studie über das Gleichgewicht $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ die beschleunigende Eigenschaft der genannten Metalle und fand auch, dass das Gleichgewicht, welches sich bei 650° und 800° einstellt, wenn man von $CO$ in Kontakt mit $Fe$[2]), $Ni$ oder $Co$ ausgeht, vollkommen übereinstimmte mit dem, welches erreicht wird, wenn man $CO_2$ in Kontakt mit Kohle erhitzt. Weiter fand er, dass, weil $CO_2$ in Kontakt mit $C$ bei 1000° fast ganz in $CO$ umgesetzt wird, der $CO_2$-Gehalt bei niedrigen Temperaturen in Übereinstimmung mit dem Wärmeeffekt:

$$CO_2 + C = 2\,CO - 3900 \text{ Cal.}$$

immer grösser wird, bis bei 445° alles $CO$ in $CO_2$ und $C$ umgesetzt wird[3]).

Hieraus würde hervorgehen, dass $CO$ unter 445° metastabil ist.

Unsere Absicht war nun, die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung $2\,CO = CO_2 + C$ zu bestimmen in dem metastabilen Gebiete unter Anwendung eines Katalysators, nämlich fein verteilten Nickels.

**Versuchsanordnung.**

Der Apparat war dem von van't Hoff bei seinen Untersuchungen über „die Reaktionsgeschwindigkeit des Knallgases“[4]) angewendeten sehr ähnlich. Ein Gefäss $A$ (siehe Fig. 1) von dünnem Glase, $\pm$ 2 cm weit und 12 cm lang, mit dem Katalysator gefüllt, kommunizierte mit einer Kapillare $B$, an welche ein $T$-Stück $C$ angeschmolzen war. Das zweite Rohr des $T$-Stückes führte nach einem gut schliessenden Hahn $D$ und weiter nach einem Dreiweghahn $E$ mit einem Kautschukschlauch $K$, welcher mit der Luftpumpe in Verbindung stand; das dritte Rohr führte nach einem Hahne $F$, einem Luftfang $G$ und weiter nach einem Schlauch mit Rohransatz $H$.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, war der Apparat verbunden mit einer Reihe Waschflaschen $i$ bis $l$, welche mit zwei Woulfschen Flaschen $P$ und $Q$ in Verbindung standen. Diese letzten Gefässe dienten als Gasbehälter und Druckflasche. Die Waschflaschen $l$ und $k$ enthielten eine alkalische Pyrogallollösung, $i$ und $j$ konzentrierte Schwefel-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **24**, 5—85 (1901).

[2]) $Fe$ hätte hier nicht gebraucht werden müssen, weil es bei $Fe$ auch das Gleichgewicht $2\,Fe + 3\,CO_2 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3\,CO$ giebt.

[3]) Siehe aber weiter unten.

[4]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik **3**, 43.

säure; die Sperrflüssigkeit in $P$ und $Q$ war ebenfalls eine alkalische Pyrogallollösung, welche in $Q$ mittels einer Schicht Paraffinöl von der Luft abgeschlossen war. —

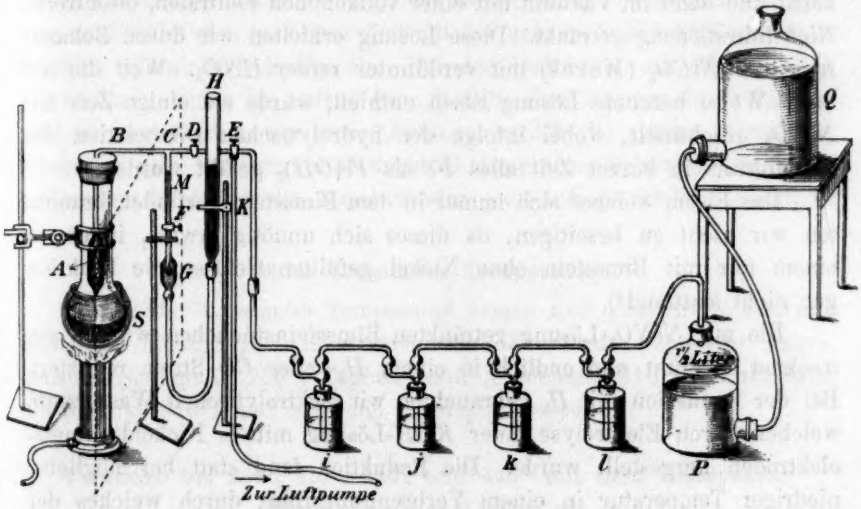



Fig. 1.

Die Füllung des Apparats geschah nach wiederholtem Evakuieren, während das Reaktionsgefäss in dem Siederohr $S$ durch den Dampf einer siedenden Flüssigkeit erhitzt wurde[1]). — Nach der definitiven Füllung wurde der Hahn $D$ schnell geschlossen, $F$ geöffnet, die Quecksilbersäule auf den festen Punkt $M$ eingestellt und darauf $F$ geschlossen, während die Zeit auf einem Chronometer abgelesen wurde[2]). Mit dem Kathetometer wurde dann der Quecksilbermeniskus im Rohre $H$ und dem festen Punkte $M$ auf 0·1 mm genau abgelesen, indem auch das Barometer und die Temperatur beobachtet wurde. Diese Manipulation wurde bei gewissen Zeitintervallen wiederholt. Die Schwierigkeit bei diesem Versuch bestand darin, dass die Einstellung auf den festen Punkt während der Reaktion stattfinden musste, da sich bei Abkühlung $Ni(CO)_4$ bilden würde.

**Bereitung des Katalysators.**

Bis jetzt besprachen wir noch nicht, in welcher Form Nickel als Katalysator angewendet wurde.

[1]) Zwischen dem Siederohr und dem Apparat war eine Asbestplatte angebracht.

[2]) Die erste Messung fand $^1/_2$ Minute nach dem Beginn der Füllung statt; Die Füllung nahm $^1/_4$ Minute in Anspruch.

Bei der Bereitung des Katalysators wurde einer Methode befolgt, welche schon von Boudouard[1]) angegeben war.

Bimsstein wurde in kleine Würfel von etwa 4 mm Seitenlänge zerhackt und dann im Vakuum mit einer vollkommen neutralen, eisenfreien Nickelnitratlösung getränkt. Diese Lösung erhielten wir durch Behandlung von $NiCO_3$ (Merck) mit verdünnter reiner $HNO_3$. Weil die auf diese Weise bereitete Lösung Eisen enthielt, wurde sie einige Zeit mit $NiCO_3$ geschüttelt, wobei infolge der hydrolytischen Dissociation des Eisennitrats in kurzer Zeit alles $Fe$ als $Fe(OH)_3$ gefällt wurde.

Das Eisen, welches sich immer in dem Bimsstein vorfindet, brauchten wir nicht zu beseitigen, da dieses sich unnötig erwies, indem in einem nur mit Bimsstein ohne Nickel gefüllten Gefässe die Reaktion gar nicht stattfand[2]).

Die mit $NiNO_3$-Lösung getränkten Bimssteinstückchen wurden getrocknet, geglüht und endlich in einem $H_2$- oder $CO$-Strom reduziert. Bei der Reduktion mit $H_2$ gebrauchten wir elektrolytischen Wasserstoff, welcher durch Elektrolyse einer $KOH$-Lösung mittels Nickeldrahtnetzelektroden hergestellt wurde. Die Reduktion fand statt bei möglichst niedriger Temperatur in einem Verbrennungsrohr, durch welches der Wasserstoff geführt wurde, nachdem er von $CO_2$- und $H_2O$-Dampf befreit worden war.

Das $CO$, welches bei der Reduktion sowie auch bei dem Versuche angewendet wurde, war aus reinem Natriumformiat und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und über einer alkalischen Pyrogallollösung gesammelt. Beim Gebrauch wurde das Gas nochmals durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung geführt und nachher durch zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

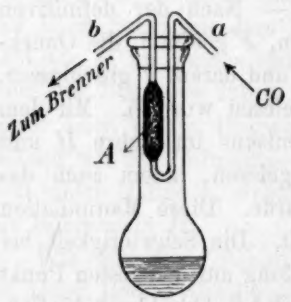


Fig. 2.

Die Reduktion mittels $CO$ geschah nicht in einem Verbrennungsrohr, sondern in einem Apparat, wie er in Fig. 2 angegeben ist. An das mit Bimsstein-Nickeloxyd gefüllte Reaktionsgefäss $A$ wurden zwei Kapillaren $a$ und $b$ angeschmolzen, und es wurde in ein Siederohr

[1]) Loc. cit.

[2]) Einmal doch haben wir auch den Bimsstein eisenfrei gemacht; das Resultat war aber vollkommen dasselbe als früher. Zur Entfernung des Eisens wurde der Bimsstein damals, gerade wie Schenck und Zimmermann mitteilen, erst mit $H_2$ reduziert, dann mit $HCl$ gekocht und endlich die $HCl$ im Soxhletapparat ausgewaschen.

eingesenkt, in welchem Schwefel zum Sieden erhitzt wurde. Die Reduktion hat unter Hindurchleiten von $CO$ hier also statt bei 445°, d. h. bei einer Temperatur, bei welcher die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ unter diesen Umständen mit ziemlich grosser Geschwindigkeit verläuft. Infolgedessen scheidet sich in kurzer Zeit auf der ganzen Nickeloberfläche eine Schicht voluminöser Kohle ab. Bei der Reduktion mit $H_2$ und mit $CO$ beobachtet man im Anfang ganz dieselbe Erscheinung; die Reduktion geht in zwei Stadien vor sich. Anfangs werden die grauen Bimssteinstückchen gelb, wahrscheinlich durch Bildung eines Suboxyds ($Ni_2O$?)[1]), und später färbt sich die Masse wieder grau infolge totaler Reduktion.

### Bäder konstanter Temperatur.

Für Bäder konstanter Temperatur kamen nur gläserne Gefässe mit siedenden Flüssigkeiten in Anwendung. Es wurde gebraucht Amylbenzoat (Siedepunkt 256°), Diphenylamin (Siedepunkt 310°), Phenanthren (Siedepunkt 340°) und Schwefel (Siedepunkt 445°).

### Versuche bei 256°, 310°, 340° und 445° mit dem Katalysator Bimsstein—Nickel—Kohle[2]).

Bei unsern ersten Versuchen stellte es sich schon heraus, dass die Aktivität des Katalysators bei wiederholtem Leerpumpen und Füllen sehr merkbar zurückging. Dieses trat am deutlichsten hervor, wenn wir ausgingen von Bimsstein—Nickel mit möglichst wenig Kohlenstoff[3]).

So fanden wir z. B. bei 310°:

| Füllung | Druckerniedrigung in mm $Hg$ in 10 Minuten |
|---|---|
| 1 | 56·8 |
| 2 | 50·0 |
| 3 | 38·0 |

Diese Abnahme der Aktivität wurde bei zunehmender $C$-Abscheidung immer geringer, bis endlich keine Abnahme mehr konstatiert werden konnte, und die Aktivität also praktisch konstant geworden war.

Der kürzeste Weg zur Erreichung dieser Konstanz war der, dass man die Reduktion mit $CO$ bei 445° längere Zeit fortsetzte, so dass schon zu Anfang eine dicke $C$-Schicht das Nickel bedeckte.

---

[1]) Müller, Bell, Chemic. News 20, 258.

[2]) Das innerhalb Vernickeln des Reaktionsgefässes war ohne Einfluss; dies kommt wahrscheinlich daher, dass die Oberfläche der Glaswand verschwindend klein war im Vergleich mit der Katalysatoroberfläche.

[3]) Dasselbe wurde beobachtet, wenn mit Wasserstoff reduziert worden war.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich, wurde dann bei den ersten Füllungen noch ein Rückgang der Aktivität beobachtet, welcher aber bald praktisch Null ward.

310°.

| Füllung | Druckerniedrigung in mm *Hg* in 10 Minuten |
|---|---|
| 1 | 18·8 |
| 2 | 18·0 |
| 3 | 17·8 |
| 4 | 17·4 |
| 5 | 17·5 |
| 6 | 17·4 |
| 7 | 17·4 |

Mit diesem Katalysator konstanter Aktivität fingen wir unsere Versuche an, deren Resultate hier unten mitgeteilt werden.

**1. Messung der Reaktionsordnung bei verschiedenen Temperaturen.**

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurde die Methode von van't Hoff[1]) angewendet. Für die Ordnung der Reaktion ergibt sich dann:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt} : \frac{dc_2}{dt}\right)}{\log(c_1 : c_2)}, \tag{1}$$

oder nach Noyes[2]):

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{c_2}{c_1}}. \tag{2}$$

Erstens bestimmten wir $n$ nach (1) bei 310°.

Beim ersten Versuch war der Anfangsdruck 786·8 mm *Hg*; nach 30 Minuten betrug der *CO*-Druck 693·0 mm *Hg*. Die Druckerniedrigung war also in 30 Minuten 93·8 mm *Hg*.

Setzen wir für $\frac{dc}{dt}$ die *CO*-Druckerniedrigung pro Minute, dann wird:

$$\frac{dc_1}{dt} = 3{\cdot}13.$$

Der Mittelwert des Anfangs- und Enddruckes des *CO* ist also:

$$739{\cdot}90 \text{ mm } Hg = c_1.$$

Beim zweiten Versuch betrug der Anfangsdruck 535·3 mm *Hg*, und nach 30 Minuten war der *CO*-Druck bis 468·1 mm *Hg* herabgesunken.

---

[1]) van't Hoff-Cohen, loc. cit. 102.

[2]) van't Hoff-Cohen, loc. cit. 106.

Hier betrug also die *CO*-Druckerniedrigung in 30 Minuten 67·2 mm *Hg*; daraus ergibt sich für:

$$\frac{dc_2}{dt} = 2{\cdot}24.$$

Der Mittelwert des Anfangs- und Enddruckes des *CO* beträgt in diesem Falle: 501·7 mm *Hg* $= c_2$.

Hieraus berechnet sich: $\underline{n = 0{\cdot}95}$.

Bei Anwendung der Formel (2), in welcher $t_1$ und $t_2$ die Zeiten sind, in welchen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen (Drucken), $c_1$ und $c_2$, gleiche Teilen umgesetzt sind, fanden wir bei 256°:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{192}{200}}{\log \frac{525{\cdot}1}{770{\cdot}9}} = \underline{1{\cdot}1},$$

und bei 340°:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{60}{58}}{\log \frac{519{\cdot}0}{792{\cdot}8}} = \underline{0{\cdot}92}.$$

Auch bei 445° wurde die Reaktionsordnung bestimmt und folgendes Resultat erhalten, welches wir bezüglich der Versuchsergebnisse von Schenck und Zimmermann ausführlich mitteilen.

Erster Versuch:

Anfangsdruck = 770·7 mm *Hg*.

Nach 5 Minuten betrug die *CO*-Spannung 430·5 mm *Hg*.

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{dc_1}{dt} = 68{\cdot}04 \quad \text{und} \quad c_1 = 600{\cdot}6 \text{ mm } Hg.$$

Zweiter Versuch:

Anfangsdruck = 442·2 mm *Hg*.

Nach 5 Minuten war der *CO*-Druck = 239·0 mm *Hg*.

In diesem Falle war also $\frac{dc_2}{dt} = 40{\cdot}64$ und $c_2 = 340{\cdot}6$ mm *Hg*.

Berechnen wir hieraus $n$ nach (1), so ergibt sich:

$$\underline{n = 0{\cdot}91}^{1}).$$

Diese Versuche weisen also darauf hin, dass die Reaktion, welche wir massen, bei allen hier erwähnten Temperaturen monomolekular verlief.

---

[1]) Auch bei längern Zeiten (10—15 Minuten) wurde $n = 1$ gefunden.

## 2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 256°, 310°, 340° und 445°.

Die Versuche bei 256°, 310° und 340° wurden mit demselben Reaktionsgefäss und demselben Katalysator angestellt. Bei 445° war dieses nicht der Fall, da zur Mässigung der Reaktionsgeschwindigkeit die Masse des Katalysators vermindert werden musste.

Bei 256° erhielten wir folgendes:

256° (Siedepunkt des Amylbenzoats).

| Zeit in Minuten I | Zeit in Minuten II | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | 761·0 | — |
| 5 | 0 | 758·9 | 0·000464 |
| 10 | | 757·6 | 0·000381 |
| | | | . . . . . |
| | 10 | 756·4 | 0·000287 |
| | 20 | 754·1 | 0·000276 |
| | 30 | 751·7 | 0·000277 |
| | 40 | 749·3 | 0·000278 |
| | | | Mittel 0·000279 |

Zur Erklärung dieser Tabelle sei hier folgendes erwähnt.

Bei 256° absorbierte der Katalysator noch messbar $CO$, wodurch die Druckerniedrigung in den ersten 5 Minuten zu hoch ausfiel. Die Werte von $k$ sind dadurch, wenn man den Anfangsdruck $= P_0$ setzt, nicht konstant, sondern zeigen einen Gang (siehe die zwei ersten Werte für $k$). Zum Eliminieren des durch Absorption entstandenen Fehlers ist der Druck auf die Zeit 5 Minuten $= P_0$ gesetzt. Dies konnte geschehen, weil die $CO$-Konzentration in 5 Minuten nur wenig zurückgegangen war; der hierbei gemachte Fehler konnte daher vernachlässigt werden. — Auf diese Weise entstanden die $k$-Werte in der letzten Kolumne unter der punktierten Linie.

Das Resultat der Versuche bei 310° zeigt folgende Tabelle.

310° (Siedepunkt des Diphenylamins).

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|---|
| 0 | 786·8 | — |
| 10 | 769·8 | 0·00192 |
| 20 | 754·8 | 0·00184 |
| 30 | 739·9 | 0·00184 |
| 40 | 725·6 | 0·00184 |
| | | Mittel 0·00186 |

Der Erwartung entsprechend war bei dieser höhern Temperatur eine Absorption kaum merkbar. Der erste $k$-Wert ist nur wenig grösser als die folgenden.

Bei 340° war, wie sich aus untenstehender Tabelle ergibt, von einer Absorption nichts mehr zu beobachten.

340° (Siedepunkt des Phenanthrens).

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|---|
| 0 | 791·1 | — |
| 10 | 746·1 | 0·00524 |
| 20 | 705·9 | 0·00527 |
| 30 | 668·7 | 0·00536 |
| 50 | 612·7 | 0·00521 |
| | | Mittel 0·00527 |

Zur Erlangung grösserer Sicherheit in Betreff der Frage, ob die Aktivität des Katalysators während dieser drei Serien, welche absichtlich kurz genommen wurden, nicht merkbar zurückgegangen war, in welchem Falle die Geschwindigkeitskonstanten natürlich untereinander nicht vergleichbar wären, haben wir noch einige Versuche bei 310° angestellt, welche folgendes Resultat lieferten.

310° (Siedepunkt des Diphenylamins).

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|---|
| 0 | 805·5 | — |
| 10 | 788·3 | 0·00189 |
| 20 | 773·0 | 0·00183 |
| 30 | 757·8 | 0·00182 |
| 40 | 742·8 | 0·00184 |
| | | Mittel 0·00184 |

Hieraus erhellt, dass die Aktivität des Katalysators sich während der Messungen nicht geändert hat, und dass also die Resultate miteinander verglichen und die Berechnung des Temperaturkoeffizienten durchgeführt werden kann.

Diese Berechnung gab folgendes:

| Temperatur | $k$ | $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ |
|---|---|---|
| 256° | 0·000279 | |
| 310° | 0·00186 | $> 1{\cdot}4$ |
| 340° | 0·00527 | $> 1{\cdot}4$ |

Die Versuche bei 445° konnten, wie schon erwähnt, nicht mit derselben Menge des Katalysators gemacht werden, weil in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit zu gross war. Infolgedessen kam bei dieser Temperatur nur ca. $^1/_8$ der frühern Katalysatormasse in Anwendung. Ein

Vergleich mit den bei den niedrigern Temperaturen erhaltenen Resultaten war dadurch natürlich ausgeschlossen.

Wir lassen hier eine der fünf Reihenmessungen folgen, welche bei verschiedenen Anfangsdrucken angestellt wurden. Sie gaben alle dasselbe Resultat.

445° (Siedepunkt des Schwefels).

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ | $k' = \frac{1}{t} \frac{2(P_0 - P_t)}{P_0(2P_t - P_0)}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 769·5 | — | — |
| 4 | 660·1 | 0·03437 | 0·000129 |
| 6 | 616·6 | 0·03666 | 0·000143 |
| 8 | 579·1 | 0·03707 | 0·000159 |
| 10 | 548·7 | 0·03704 | 0·000175 |
| 15 | 497·8 | 0·03546 | 0·000208 |
| 20 | 476·7 | 0·03108 | 0·000206 |
| 30 | 466·3 | 0·02246 | 0·000161 |

In dieser Tabelle befinden sich die Zahlen, welche wir bei der Berechnung der Reaktionskonstanten $k$ und $k'$ aus der monomolekularen und aus der bimolekularen Gleichung erhielten.

Man ersieht hieraus sofort, dass in Übereinstimmung mit dem Resultat der Bestimmung der Reaktionsordnung, der Reaktionsverlauf nicht mit der bimolekularen, sondern dem gegenüber ziemlich gut mit der monomolekularen Gleichung übereinstimmt.

Betrachten wir jetzt die dritte Kolumne etwas genauer, so sehen wir, dass die $k$-Werte, ausgenommen die zwei letzten, eine sehr befriedigende Konstanz aufweisen. Die erste Konstante aber ist kleiner als die folgenden: dies kommt wahrscheinlich daher, dass in den ersten 4 Minuten nach der Füllung noch eine kleine Ausdehnung des Gases stattfand.

Obgleich die Einstellung auf den festen Punkt infolge der grössern Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit derselben Genauigkeit stattfinden konnte als früher, war es doch ziemlich sicher, dass der sehr merkbare Rückgang der $k$-Werte nach 15 Minuten nicht den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden konnte.

Wir meinten darum, dass diese Erscheinung darauf hinweist, dass die Reaktion bei 445° reversibel ist. Allerdings hatte Boudouard[1]) schon gefunden, dass $CO$ in Kontakt mit dem hier erwähnten Katalysator bei 445° total in $CO_2$ und $C$ umgesetzt wurde, aber da seine Methode nicht sehr genau war, glaubten wir seine Resultate bezweifeln zu dürfen[2]).

[1]) Loc. cit. [2]) Sabatier und Senderens fanden totale Umsetzung zwischen 230° und 400°: Bull. de la Soc. Chim. **29**, 294 (1903).

Zur Erlangung grösserer Sicherheit haben wir bei der Temperatur 445° das Reaktionsgefäss, mit demselben Katalysator, mit $CO_2$[1]) gefüllt und beobachtet, ob jetzt eine Druckerhöhung auftrat. Da der Katalysator reichlich mit Kohle bedeckt war, sollte sich, wenn unsere Annahme richtig war, unter Steigerung des Druckes, $CO$ bilden.

Der Versuch bestätigte unsere Vermutung; nicht allein konnte sehr deutlich eine Zunahme des Druckes konstatiert werden, welche nach etwa acht Stunden $\pm$ 1 cm $Hg$ betrug, sondern wir fanden auch nach Auspumpen des Gases eine der Druckerhöhung entsprechende Quantität $CO$.

Im Gegensatz mit Boudouard fanden wir also, dass die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ schon bei 445° merkbar umkehrbar ist.

Dass wir bei der Berechnung der $k$-Werte bei 445° in den ersten 15 Minuten ohne Berücksichtigung der Reversibilität des Vorganges ziemlich gut übereinstimmende Zahlen erhielten, kommt einfach daher, dass die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2\frac{x}{2} \qquad (3)$$

nur sehr wenig von der angewendeten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \qquad (4)$$

abweicht, für den Fall, dass $k_2$ oder $x$ oder beide sehr klein sind. In unserm Falle ist $k_2$ sehr klein, und das ist die Ursache der ziemlich guten Konstanz der $k$-Werte bei Anwendung der Gleichung (4), solange $x$ noch keinen grossen Wert hat.

Mittels der ersten Gleichung wäre $k_1$ zu berechnen, wenn wir die Gleichgewichtskonstante $K$ kennen würden; auf folgende Weise haben wir versucht $K$ zu bestimmen.

Das Reaktionsgefäss wurde aufs neue bei 445° mit $CO$ gefüllt, indem die Zeit zwischen Füllung und erster Ablesung notiert wurde; dieses hatte den Zweck, durch eine Extrapolation (welche allerdings sehr klein war) den Anfangsdruck zu finden. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis der Druck sich nicht mehr änderte. Der Druck, welcher sich nach 4 Stunden einstellte, blieb 10 Stunden vollkommen konstant. Aus Anfangs- und Enddruck konnte $K$ berechnet werden.

Um weiter festzustellen, ob der Enddruck einem wahren Gleichgewichtszustand entsprach, wurde jetzt der Versuch wiederholt nach Füllung des Apparates mit $CO_2$; war der erste Endzustand ein wirk-

[1]) Das $CO_2$ machten wir $O_2$-frei durch Waschen mit frisch gefälltem Ferrokarbonat.

liches Gleichgewicht, so musste bei dem zweiten Versuch derselbe $K$-Wert erhalten werden. Bis jetzt war dies keineswegs der Fall; wir betrachten aber die Untersuchungen in dieser Richtung noch nicht als abgeschlossen und hoffen, bald darauf zurückzukommen.

Es seien hier aber noch folgende Sachen hervorgehoben. Wie schon erwähnt, fand in einem nur mit Bimsstein ohne Nickel gefüllten Gefäss gar keine Reaktion statt. Hieraus folgt, dass bei unsern Versuchen die Reaktion nur an der $Ni$-Oberfläche stattfand. Diese Oberfläche war ausserordentlich gross, und die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich klein. Diffusionsstörungen waren unter diesen Umständen nicht zu befürchten, was der von uns gefundene regelmässige Verlauf zu beweisen scheint.

Wir neigen darum der Meinung zu, dass die hier gefundene Übereinstimmung mit der monomolekularen Gleichung auch wirklich aussagt, dass die gemessene Reaktion monomolekular verläuft.

### 3. Mechanismus der Reaktion.

Wie müssen wir uns den Mechanismus der Reaktion vorstellen, wenn dieser monomolekular verläuft?

Obwohl bei den hier erwähnten Temperaturen $Ni(CO)_4$ praktisch total dissociiert ist[1]), können wir natürlich doch eine ganz kleine Menge dieser Verbindung in dem Dampfe annehmen. Die Voraussetzung einer $Ni(CO)_4$-Bildung mit unmessbar grosser Geschwindigkeit und einer danach monomolekularen Zersetzung, wie:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 2\,CO_2 + 2\,C$$

führt, weil wir dann auch das Gleichgewicht:

$$Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4\,CO$$

annehmen müssen, für welches:

$$K = \frac{C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

zu der Notwendigkeit, dass in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit der vierten Potenz der $CO$-Konzentration proportional sei. Wir fanden dagegen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Potenz der $CO$-Konzentration proportional war, woraus folgt, dass dieses nicht die Ursache des monomolekularen Verlaufes sein kann.

Eine mögliche Erklärung findet man in der Annahme eines Reaktionsverlaufes in zwei Phasen, nämlich:

I. $CO = C + O$ (mit messbarer Geschwindigkeit),

II. $CO + O = CO_2$ (mit unmessbar grosser Geschwindigkeit).

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 1 (1902).

**Besprechung der Resultate von Schenck und Zimmermann und unsere Kontrollversuche.**

Wie wir schon erwähnten, haben auch Schenck und Zimmermann die Umsetzung von $CO$ in $CO_2$ und $C$ studiert, doch sind beide teilweise zu andern Resultaten gelangt. Sie fanden bei den Temperaturen 310° und 360° einen monomolekularen Verlauf, und meinten aus ihren Versuchen bei 445° schliessen zu dürfen, dass die Reaktion bei dieser Temperatur statt monomolekular, bimolekular verläuft.

Wir wollen diese Schlussfolgerung hier mit unsern Versuchsergebnissen widerlegen, aber erst einige Bemerkungen vorausschicken.

Schenck und Zimmermann haben das Nickeloxyd reduziert mittels $H_2$; dass dieses ein Fehler ist, sieht man sofort ein, denn bei der Reaktion scheidet sich $C$ ab, wodurch die katalytische Oberfläche verändert wird. — Oben haben wir schon gezeigt, dass die Aktivität des Katalysators im Anfang durch $C$-Absetzung stark herabgedrückt wird; die Verminderung der Aktivität wird aber bei fortgesetzter $C$-Abscheidung immer weniger, und schliesslich erhält man einen Katalysator mit praktisch konstanter Aktivität.

Geht man also aus von Nickel ohne Kohlenschicht, dann lässt sich erwarten, dass $k$ infolge der $C$-Abscheidung während des Versuches fortwährend abnimmt, wie dies auch die Zahlen von Schenck und Zimmermann im allgemeinen zeigen, z. B.

360°.

| Zeit in Minuten | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|
| 2 | 0·0944 |
| 5 | 0·0914 |
| 10 | 0·0899 |
| 17 | 0·0882 |
| 28 | 0·0875 |
| 40 | 0·0850 |

310°.

| Zeit in Minuten | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|
| 10 | 0·0135? |
| 20 | 0·00997 |
| 30 | 0·00982 |
| 60 | 0·00880 |
| 100 | 0·00781 |
| 120 | 0·00781 |
| 187 | 0·00784 |
| 340 | 0·00793 |

Vergleicht man diese Werte für $k$ mit denjenigen, welche wir erhielten, so ist die unbefriedigende Übereinstimmung der $k$-Werte von Schenck und Zimmermann und die sehr gute Konstanz der unserigen eine schöne Demonstration unserer Behauptung, dass Schenck und Zimmermann mit einem Katalysator zurückgehender Aktivität gearbeitet haben.

Bei 445° aber erhielten Schenck und Zimmermann Resultate, welche nicht allein auf die Veränderlichkeit des Katalysators zurückzuführen sind. Ihre Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

445°.

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ | $k = \frac{1}{t} \frac{2(P_0 - P_t)}{P_0(2P_t - P_0)}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 759 | — | — |
| 2 | 627 | 0·214 | 0·00112 |
| 4 | 548 | 0·203 | 0·00145 |
| 6 | 522 | 0·164 | 0·00160 |
| 10 | 510 | 0·107 | 0·00132 |
| 18 | 499 | 0·0642 | 0·00110 |
| 43 | 484 | 0·0300 | 0·00127 |

In der dritten Kolumne dieser Tabelle befinden sich die $k$-Werte, für den Fall $k$ berechnet wird unter Annahme eines monomolekularen Verlaufes, und in der vierten Kolumne stehen die $k$-Werte unter der Voraussetzung, dass die Reaktion bimolekular vor sich geht. So sagen Schenck und Zimmermann und kommen infolge der bessern Konstanz der Zahlen in der letzten Reihe zu dem Schlusse, dass die Reaktion bei 445°, im Gegensatz mit dem Resultat bei niedrigern Temperaturen, bimolekular verläuft.

Es sei hier aber erwähnt, dass wir beim Nachrechnen fanden, dass Schenck und Zimmermann beim Berechnen der $k$-Werte für einen bimolekularen Verlauf (vierte Spalte) aus Versehen falsche Zahlen erhielten. Wir fanden folgende $k$-Werte.

| $k = \frac{1}{t} \frac{2(P_0 - P_t)}{P_0(2P_t - P_0)}$. |
|---|
| 0·000351 |
| 0·000412 |
| 0·000365 |
| 0·000251 |
| 0·000159 |
| 0·000081 |

Hieraus lässt sich, wie ersichtlich, **nicht** auf einen bimolekularen Verlauf schliessen!

In der Hoffnung, den Fehler von Schenck und Zimmermann aufzufinden, haben wir schliesslich gerade wie sie Versuche angestellt mit einem *Ni*-Katalysator ohne Kohlenstoff, der aus mit $Ni(NO_3)_2$ getränkten Bimssteinstückchen durch Trocknen, Glühen und Reduzieren mit elektrolytischem Wasserstoff bereitet wurde.

Mit diesem Katalysator haben wir zuerst bei 445° die Ordnung der Reaktion bestimmt und erhielten dabei folgendes Resultat:

Erster Versuch:

Anfangsdruck = 756·0 mm *Hg*
*CO*-Druck nach 3 Minuten = 528·0 „ „
$\frac{dc_1}{dt} = 75{\cdot}8$ $c_1 = 642{\cdot}3$

Zweiter Versuch:

Anfangsdruck = 275·1 mm *Hg*
*CO*-Druck nach 2 Minuten = 210·9 „ „
$\frac{dc_2}{dt} = 32{\cdot}1$ $c_2 = 243{\cdot}0$

Hieraus ergibt sich $n = 0{\cdot}9$[1]).

Im Gegensatz zu der Meinung von Schenck und Zimmermann fanden wir also, dass auch mit diesem Katalysator die Reaktion monomolekular verläuft.

Eine Serie von Versuchen zur Bestimmung der $k$-Werte gab folgendes:

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ |
|---|---|---|
| 0 | 762·1 | — |
| 2 | 671·7 | 0·05880 |
| 4 | 606·3 | 0·05708 |
| 6 | 560·5 | 0·05451 |
| 8 | 528·8 | 0·05143 |
| 10 | 508·6 | 0·04753 |

Die grössern Werte von $k$ (s. Seite 208) und der Gang ist der Abwesenheit von Kohlenstoff beim Anfang des Versuchs zuzuschreiben.

Vergleichen wir diese Tabelle mit der von Schenck und Zimmermann bei derselben Temperatur erhaltenen, nämlich:

| Zeit in Minuten | Druck in mm *Hg* | $k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$ [2]) |
|---|---|---|
| 0 | 759 | — |
| 2 | 626 | 0·09369 |
| 4 | 548 | 0·08815 |
| 6 | 522 | 0·07090 |
| 10 | 510 | 0·04636 |

[1]) Auch hier wurde bei längern Zeiten (5—10 Minuten) $n = 1$ gefunden.

[2]) Wir nehmen hier gewöhnliche Logarithmen.

so ersieht man, dass hier der starke Gang nicht erklärt werden kann durch die Abwesenheit einer genügenden Kohlenschicht, aber dass es sich dagegen vielmehr um eine andere Störung handelt.

Aus der Abhandlung von Schenck und Zimmermann geht hervor, dass es nicht der absorbierte Wasserstoff[1]) sein kann, denn dieser wurde nur vor dem ersten Versuch in den Apparat gebracht, und ihre zweite Serie zeigte eine noch stärkere Abweichung wie die erste.

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, nämlich die, dass infolge der grossen Anfangsgeschwindigkeit bei den Versuchen von Schenck und Zimmermann eine stellenweise Temperaturerhöhung stattgefunden hat. Bei einer exothermen Reaktion wie dieser wird es immer geraten sein, nur kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zu messen. — Dies lässt sich in diesem Falle erreichen durch Anwendung kleinerer Katalysatormengen.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die von Schenck und Zimmermann gegebene plausible Erklärung des vermeintlichen Überganges von dem monomolekularen zum bimolekularen Verlauf.

In Übereinstimmung mit uns machen sie die Annahme, dass die Umsetzung in zwei Phasen verläuft, nämlich:

$$\text{I.} \qquad CO = C + O,$$
$$\text{II.} \quad CO + O = CO_2.$$

Weiter sagen sie: „Der Dissociation des Kohlenoxyds in seine Elemente würde dann ein Oxydationsvorgang folgen. — Spielt sich der letztere, wie bei dem Sauerstoff im status nascens zu erwarten ist, mit sehr grosser Geschwindigkeit ab, welche die Dissociationsgeschwindigkeit übertrifft, so findet man eine monomolekulare Reaktion. — Steigt bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit des Dissociationsvorganges verhältnismässig mehr an, als die des Oxydationsprozesses, so fallen schliesslich die Vorgänge zeitlich zusammen, und wir erhalten den Eindruck einer bimolekularen „gekoppelten" Reaktion."

Auf diese Weise lässt sich für die auffällige Erscheinung eine plausible Erklärung geben." —

Die beiden Autoren haben hierbei übersehen, dass für den Fall die Reaktionen I + II auf uns den Eindruck einer monomolekularen

---

[1]) Wir fanden, dass $H_2$ durch fein verteiltes Nickel auch bei ziemlich hoher Temperatur sehr stark absorbiert und im luftleeren Raume nur langsam abgegeben wird.

Nach Sabatier und Senderens (Compt. rend. **134**, 514—516. 1902) wirken $CO$ und $H_2$ in Kontakt mit fein verteiltem Nickel über 200° aufeinander ein unter Bildung von $CH_4$ und $H_2O$ nach der Gleichung $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$.

Reaktion machen, die zweite unmessbar schnell vor sich gehen muss. Gilt dieses nun bei tiefern Temperaturen, so wird es sicher auch bei höhern Temperaturen der Fall sein, und wenn dann auch die Geschwindigkeit der ersten Reaktion grösser geworden ist, solange sie nicht unmessbar schnell verläuft, wird sie und nur sie beobachtet.

Verlaufen beide Reaktionen schliesslich gleich schnell, so sind sie beide unmessbar.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass es auf Grund des gefundenen monomolekularen Verlaufes bei niedrigerer Temperatur äusserst unwahrscheinlich ist, dass bei höherer Temperatur die Ordnung der Reaktion steigen wird.

**Zusammenfassung.**

1. Es wurde die Umsetzungsgeschwindigkeit von $CO$ in $CO_2$ und $C$ studiert bei den Temperaturen 256°, 310°, 340° und 445°. Die Reaktion, welche wir massen, war eine monomolekulare. Diese Erscheinung wurde plausibel gemacht durch die Annahme, dass der Vorgang sich in zwei Phasen abspielt, nämlich:

I. $CO = C + O$ (mit messbarer Geschwindigkeit),

II. $CO + O = CO_2$ (mit unmessbar grosser Geschwindigkeit).

2. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion, im Widerspruch mit den Versuchen von Boudouard, bei 445° sehr deutlich umkehrbar ist.

3. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante lieferte bisher kein befriedigendes Resultat. Der erste von uns aber hofft bald, über diesen interessanten Punkt weitere Mitteilungen zu machen.

4. Schliesslich wurde eine Kritik über die Arbeit von Schenck und Zimmermann geliefert.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität,
Juni 1903.

# Zur Kenntnis des Verhaltens „unangreifbarer" Anoden insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure.

Von

**R. Luther** und **F. J. Brislee.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Für die anodische Z. Sp.-Kurve[1]) von *HCl* an glattem Platin fand Müller[2]) die in Fig. 1 wiedergegebene Gestalt. Der erste „Zersetzungspunkt"[3]) *A* liegt beim Potential einer Chlorelektrode. Die Elektrolyse (unter Entstehung von gelöstem Chlor) findet hier also scheinbar umkehrbar statt. Um so merkwürdiger ist es, dass die Stromstärke mit steigender Spannung nicht bis zu sehr hohen Werten wächst, sondern sehr bald einen konstanten obern Grenzwert ($i_{lim}$) aufweist — den horizontalen Teil der Z. Sp.-Kurve. Der zweite Anstieg rechts von *B* bildet einen Teil der gewöhnlichen Z. Sp.-Kurve des Wassers. Eigene Messungen bestätigten vollkommen den von Müller gefundenen Verlauf der Z. Sp.-Kurve.

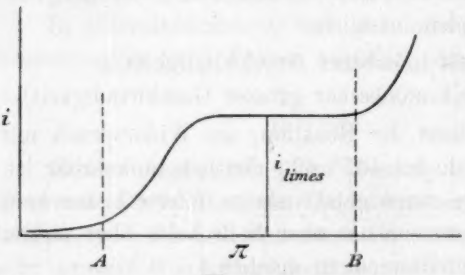


Fig. 1.

Nach Salomon[4]), Jahn[5]), Cottrell[6]), Brunner[7]) entspricht ein

---

[1]) Im folgenden soll „Zersetzungsspannung" durch Z. Sp. abgekürzt werden.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1 (1901). — Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 426 (1902).

[3]) Über die Bedeutung des Wortes „Zersetzungspunkt" vergl. Cottrell: Diese Zeitschr. **42**, 395 (1902). [4]) Diese Zeitschr. **24**, 54 (1897).

[5]) Diese Zeitschr. **25**, 365 (1898). [6]) Loc. cit. S. 386.

[7]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1903. Diese Arbeit erschien leider erst, nachdem die im folgenden mitgeteilten Versuche bereits abgeschlossen waren, so dass wir

derartiger horizontaler Teil der Z. Sp.-Kurve bei umkehrbaren Elektrolysen einem Zustand an der Elektrode, wo der primär durch Elektrolyse verschwindende Stoff praktisch vollständig erschöpft ist. Da nun eine Erschöpfung des $Cl'$-Ions z. B. in 0·1 $HCl$ bei den von uns angewandten Stromdichten und der guten Durchrührung nicht gut möglich ist[1]), so ist es wahrscheinlich irgend ein anderer Stoff, der mit $Cl'$-Ion im Gleichgewicht steht, der primär elektrolytisch oxydiert wird und mit endlicher Geschwindigkeit aus $Cl'$-Ion nachgebildet wird.

Die Erschöpfung dieses hypothetischen Stoffes an der Elektrode würde dann dem horizontalen Teil der Z. Sp.-Kurve entsprechen. Es war daher von Interesse, die Abhängigkeit der Grenzstromstärke im horizontalen Teil von der Konzentration des $Cl'$-Ions u. s. w. zu untersuchen, da hierdurch auf die Zusammensetzung des fraglichen Zwischenstoffs geschlossen werden könnte.

Es seien gleich hier kurz die Resultate der Arbeit mitgeteilt. Die ersten Versuche, die zum Teil von Herrn Thatcher ausgeführt wurden, ergaben, dass $i_{(limes)}$ proportional dem Quadrat der $Cl'$-Ionkonzentration ist. Eine Theorie, welche annimmt, dass der primäre Elektrodenvorgang in der Entladung eines zweiwertigen Bichlorions:

$$Cl_2'' + 2F = Cl_2$$

besteht, wird durch diese, sowie eine Reihe anderer Versuche bestätigt. Weitere Versuche ergaben indes, dass hierbei der Zustand der Platinoberfläche eine wesentliche Rolle spielt. Der Hauptteil der Experimentaluntersuchungen wurde der Erforschung dieser Erscheinungen gewidmet, wobei es sich ergab, dass mindestens drei verschiedene Zustände der Platinoberfläche angenommen werden müssen.

### Eine mögliche Theorie.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist $i_{(limes)}$ proportional dem Quadrat der Konzentration des Chlorions. Dies führte zur versuchsweisen Aufstellung folgender Theorie[2]):

---

nicht mehr in der Lage waren, die Dicke unserer Diffusionsschicht mittels des von Brunner vorgeschlagenen Verfahrens (Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäure) zu eichen.

[1]) Unter Zugrundelegung der von Cottrell geschätzten, von Brunner gemessenen Dicke der Diffusionsschicht ergibt sich die hierzu erforderliche Stromdichte zu ca. 30 Milliamp.. cm$^{-2}$, während in Wirklichkeit die Stromdichte im horizontalen Teil nur 0·3 Milliamp.. cm$^{-2}$ beträgt.

[2]) Bereits Cottrell hat darauf hingewiesen, dass aus dem Unterschiede zwischen dem beobachteten und dem berechneten (reinen Diffusions-)Reststrom Schlüsse auf chemische Vorgänge gezogen werden können.

Der einzige Elektrodenvorgang besteht in einer Entladung eines zweiwertigen Bichlorions $Cl_2''$, welches in der Lösung im Gleichgewicht mit $2Cl'$ steht, und welches an der Elektrode durch Diffusion, resp. chemisch aus $2Cl'$ in dem Masse nachgeliefert wird, als es elektrolytisch verschwindet.

Da der einzige direkte Vorgang:

$$Cl_2'' + 2F \rightarrow Cl_2$$

ist, und dieser Vorgang — wie aus der Lage des ersten Zersetzungspunktes folgt — reversibel ist, so ist die E. K. an der Elektrode nur von der Konzentration des $Cl_2$- und des $Cl_2''$-Ions abhängig, und zwar nach der Formel:

$$\pi_{\text{Anode}} - \pi_{\text{Lösung}} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Cl_2}{Cl_2''}, \tag{1}$$

wo $Cl_2$ und $Cl_2''$ die Konzentration der entsprechenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Elektrode bedeuten. Wenn $Cl_2$ und $Cl_2''$ als Funktionen der Stromstärke ausgedrückt werden können, so hat man $\pi$ als Funktion der Stromstärke, d. h. den analytischen Ausdruck für die Zersetzungspunktkurve. Es ist nun:

$$+ \frac{dCl_2}{dt} = bi. \tag{2}$$

Hier ist $i$ die Stromstärke in Ampère, $t$ die Zeit in Sekunden, $b$ eine Konstante, welche den Wert $\frac{1}{2F\omega}$ hat ($\omega$ = Oberfläche der Elektrode).

Die Abnahme der Chlorkonzentration an der Elektrode erfolgt durch Diffusion. Denn selbst an einer Elektrode, die in einen gerührten Elektrolyten taucht, muss eine ungerührte Schicht angenommen werden[1]). Die Dicke der ungerührten Schicht bei der verwendeten Rührung sei $\Delta$, dann erfolgt die Fortdiffusion des entstehenden Chlors $Cl_2$ proportional dem Konzentrationsgefälle und der Diffusionskonstante $D$. Im stationären Zustande ist das Konzentrationsgefälle linear, also:

$$= 1/\Delta(Cl_2 - [Cl_2]),$$

wo $[Cl_2]$ die Konzentration des Chlors in der Lösung bedeutet.

Es ist mithin im stationären Zustande:

$$-\frac{dCl_2}{dt} = \frac{D}{\Delta}(Cl_2 - [Cl_2]). \tag{3}$$

Im stationären Zustande bleibt die Chlorkonzentration an der Elektrode zeitlich konstant, d. h.:

---

[1]) Cottrell, loc. cit.; Brunner, loc. cit.

$$\sum \frac{dCl_2}{dt} = 0 \tag{4}$$

oder aus (2), (3) und (4): $bi = \frac{D}{\Delta}(Cl_2 - [Cl_2])$ (5)

Wenn die Lösung chlorfrei ist, so ist $[Cl_2] = 0$ und:

$$Cl_2 = \frac{\Delta bi}{D}. \tag{6}$$

Für das Verschwinden des $Cl_2''$-Ions gilt analog (2):

$$-\frac{dCl_2''}{dt} = bi. \tag{7}$$

Die Nachlieferung erfolgt zum Teil auf chemischem Wege, zum Teil durch Diffusion. Da die Reaktion:

$$2\,Cl' \rightleftarrows Cl_2''$$

umkehrbar ist, so erfolgt die chemische Nachbildung nach:

$$+\frac{dCl_2''}{dt} = e\,Cl'^2 - e\,Cl_2''. \tag{8}$$

Beim Gleichgewicht ist mithin:

$$Cl_2'' = \frac{c}{e}\,Cl'^2. \tag{9}$$

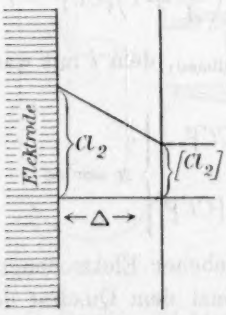



Fig. 2.

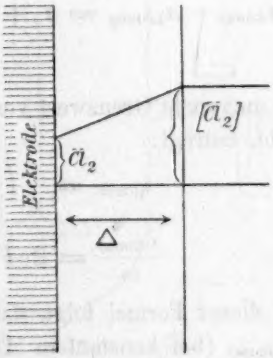



Fig. 3.

Die Nachdiffusion im stationären Zustande erfolgt nach:

$$+\frac{dCl_2''}{dt} = \frac{D'}{\Delta}([Cl_2''] - Cl_2''). \tag{10}$$

In Gleichung (10) ist $\Delta$ die Dicke der ungerührten Schicht, $D'$ die Diffusionskonstante des $Cl_2''$-Ions, $[Cl_2'']$ die Konzentration des $Cl_2''$-Ions in der Lösung (Fig. 3). Da das Volumen der gerührten Lösung gross ist, so ist hier dauernd Gleichgewicht zwischen $Cl_2''$ und $Cl'$. Es ist also:

$$[Cl_2''] = \frac{c}{e}[Cl']^2. \tag{11}$$

Im stationären Zustande ist wieder:

$$\sum \frac{dCl_2''}{dt} = 0, \tag{12}$$

d. h. aus Gleichungen (7), (8), (10) (11) und (12):

$$-bi + \frac{D'}{\Delta}\left(\frac{c}{e}[Cl']^2 - Cl_2''\right) + cCl'^2 - eCl_2'' = 0. \tag{13}$$

Unter der Voraussetzung, dass $Cl'$-Ion an der Elektrode stets im Überschuss vorhanden ist, so dass dessen Konzentration durch den Verbrauch nicht wesentlich verändert wird, dass also $Cl'$ praktisch $= [Cl']$, erhalten wir:

$$Cl_2'' = \frac{c\left(\frac{D'}{\Delta e}+1\right)Cl'^2 - bi}{\frac{D'}{\Delta}+e}. \tag{14}$$

Substituieren wir (6) und (13) in (1), so erhalten wir als analytischen Ausdruck für die „stationäre" Z. Sp.-Kurve:

$$\pi_{\text{Anode}} - \pi_{\text{Lösung}} = \pi_0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{\frac{\Delta}{D}\left(\frac{D'}{\Delta}+e\right)i}{\frac{e}{b}\left(\frac{D'}{\Delta}+1\right)[Cl']^2 - i}. \tag{15}$$

Der maximale Grenzwert von $i$, d. h. $i_{(\text{limes})}$, dem $i$ mit wachsendem $\pi$ zustrebt, beträgt:

$$i_{(\text{limes})} = \frac{e}{b}\left(\frac{D'}{\Delta e}+1\right)[Cl']^2, \quad \Big| \quad \pi = \infty \tag{16}$$

oder:

$$\frac{i_{(\text{limes})}}{\omega} = 2eF\left(\frac{D'}{\Delta e}+1\right)[Cl']^2. \quad \Big| \quad \pi = \infty \tag{16a}$$

Aus dieser Formel folgt, dass bei gegebener Elektrodengrösse:

1. $i_{(\text{limes})}$ (bei konstantem $\Delta$) proportional dem Quadrat der Chlorionkonzentration in der Lösung ist, und unabhängig von der Anwesenheit anderer Ionen (sofern diese nicht mit $Cl_2$ reagieren), und dass

2. $i_{(\text{limes})}$ bei wachsender Dicke der ungerührten Schicht $\Delta$ sich asymptotisch (für $\Delta = \infty$) dem untern Grenzwert $\frac{e}{b}[Cl']^2$ nähert,

d. h.:

$$i_{(\text{limes})} = \frac{e}{b}[Cl']^2, \quad \Big| \quad \pi = \infty \tag{17}$$

oder:

$$\frac{i_{(\text{limes})}}{\omega} = 2eF[Cl']^2. \quad \Big| \quad \Delta = \infty \tag{17a}$$

Da $b$, $\Delta$, $[Cl']$ und $D'$ messbar, resp. bekannt sind, so erscheint es möglich, $c$, $e$ und $\frac{c}{e}$ zu bestimmen.

**Versuchsanordnung.**

Da es sich im wesentlichen um Bestimmung der Z. Sp.-Kurve handelte, war die Schaltung die übliche. Sie entspricht z. B. der Fig. 285 in Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch. Die Stromstärke wurde zum Teil mittels eines Galvanometers, zum Teil durch Kompensation der Potentialdifferenz an den Enden eines 1000 Ω-Widerstands gemessen. Die Anodenspannung wurde gegen eine Normalchlorkaliumelektrode bestimmt. Das Verbindungsrohr zwischen Anodenraum und Normalelektrode enthielt einen entfetteten Glashahn, der während der Messung geschlossen blieb.

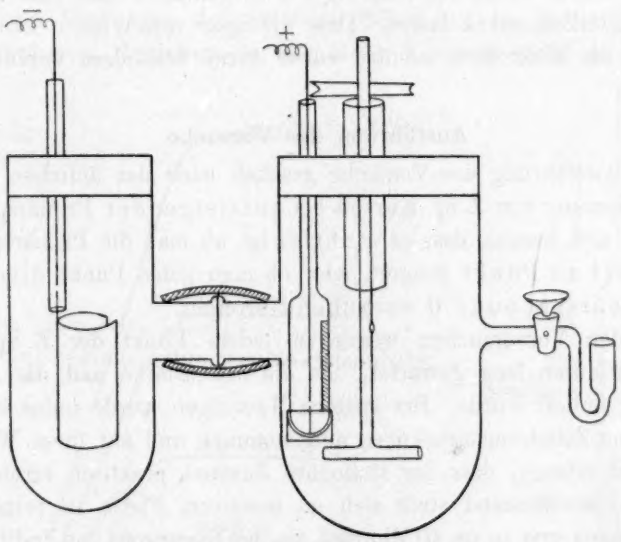



Fig. 4.

Das H-förmige Elektrolysiergefäss von ca. 250 ccm Inhalt bestand aus zwei aneinander geschliffenen Teilen, die durch eine Schicht Pergamentpapier getrennt waren (um die Konvektion des an der platinierten Platinkathode entstehenden Wasserstoffs zu verhindern). Die beiden Teile waren durch einen dickwandigen übergeschobenen Gummischlauch verbunden. Die Anodenflüssigkeit wurde mittels eines kleinen elektromagnetisch getriebenen Zentrifugalrührers (Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, Fig. 53), der ca. 350 Umdrehungen pro Minute machte, gut durchgerührt.

**Elektroden.**

Die Anoden wurden in verschiedener Weise hergestellt: aus Platinblech, Platindraht und aus aufgebranntem Platin. Da bei den spätern Versuchen darauf gesehen wurde, dass die einzelnen Punkte der Z. Sp.-Kurve stationären Zuständen entsprechen, und die Beladung massiver Platinelektroden mit $Cl_2$ sehr langsam erfolgt, so haben wir zu einem Teil der Versuche nach dem Vorgang von Cottrell[1]) dünn platiniertes Glas verwendet. Im Gegensatz zu Cottrell fanden wir, dass bei unsern Versuchen kathodisch zerstäubtes Platin sich bei der Elektrolyse sehr leicht ablöst, selbst wenn es eingebrannt wird; ebenso unbrauchbar waren die Kundtschen Spiegel für elektrolytische Zwecke. Dagegen erwies sich das (ein wenig wismuthaltige) Glanzplatinpräparat der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt[1]) als vorzüglich haftend. Einzelne Elektroden haben mehr als 100 Elektrolysen ausgehalten, ohne eine sichtbare Änderung erkennen zu lassen. Dass die Spur von Wismut keinen Einfluss auf die Elektrolyse ausübt, wurde durch besondere Versuche festgestellt[2]).

**Ausführung der Versuche.**

Die Ausführung der Versuche geschah nach der üblichen Methode zur Bestimmung von Z. Sp.-Kurven bei aufsteigender Primärspannung. Es stellte sich heraus, dass es einerlei ist, ob man die Primärspannung von Punkt zu Punkt steigert, oder ob man jeden Punkt direkt von der Primärspannung 0 ausgehend erreicht.

In den Vorversuchen wurde in jedem Punkt der Z. Sp.-Kurve 10—15 Minuten lang gewartet, ehe die Stromstärke und die Anodenspannung notiert wurde. Bei spätern Messungen wurde indes in jedem Punkt eine Zeitstromstärkekurve aufgenommen und auf diese Weise die Gewissheit erlangt, dass der stationäre Zustand praktisch erreicht war. Der stationäre Zustand stellt sich an massivem Platin in reinen Salzsäurelösungen erst in ca. 40 Minuten ein, bei Gegenwart von indifferenten Elektrolyten[3]) ($NaNO_3$, $H_2SO_4$, $Na_2SO_4$) oder bei Verwendung der aufgebrannten Elektroden schon viel früher (in ca. 10 Minuten).

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Derartige Elektroden lassen sich auch elektrolytisch mit Platinmohr bedecken und ergeben sehr billige und sich ausserordentlich rasch einstellende (wegen der geringen Platindicke) Gaselektroden. So z. B. erreicht eine derartige Elektrode in Sauerstoff (von beiden Seiten) in ca. 20 Minuten ihren definitiven Potentialwert. Auch für Leitfähigkeitsmessungen lassen sich solche Elektroden benutzen. Näheres über die Herstellung derartiger Elektroden wird demnächst mitgeteilt werden.

[3]) Dies war einigermassen unerwartet, da nach der im obigen entwickelten

Um die Anode zu Beginn des Versuchs stets in ein und demselben Zustande zu haben, wurde sie vor jedem Versuch 20 Minuten in angesäuerter Ferro-Ferrisulfatlösung gebadet[1]), darauf mit destilliertem Wasser und endlich mit der Versuchslösung gut abgespült. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, dass eine Spur Eisensalz in der Lösung ohne merklichen Einfluss ist.

Das Anodenpotential wurde gegen eine Normalchlorkaliumelektrode gemessen. Bei den spätern Angaben sind die Diffusionspotentialdifferenzen zwischen der 1-norm. *KCl*-Lösung und den sauren Anodenflüssigkeiten nicht berücksichtigt. Die im folgenden als $\pi$ angegebenen Werte ($= \pi_{\text{Anode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$) sind daher einfach dadurch erhalten, dass zu der gemessenen Potentialdifferenz $\pi_{(\text{Anode})} - \pi_{(Hg,\ KCl)}$ der Wert 0·560 Volt addiert wurde. Die $\pi$-Werte können daher — je nach der verwendeten Lösung — einen Fehler bis zu ca. 2 Centivolt enthalten. Da indes die quantitativen Messungen sich im wesentlichen auf die Bestimmung der Stromstärke $i_{\text{lim.}}$ beziehen, so fällt dieser Umstand nicht ins Gewicht.

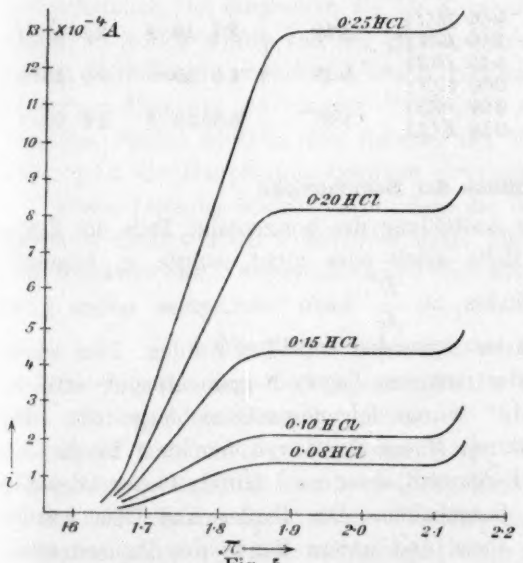



Fig. 5.

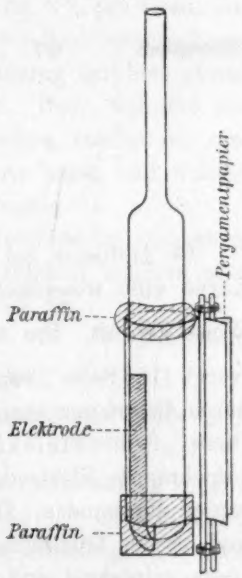



Fig. 6.

**Versuchsergebnisse.**

Die folgenden Versuche, bei denen jedesmal der stationäre Zustand abgewartet war, zeigen deutlich, dass bei konstanter Rührgeschwindig-

Theorie die Salzsäure selbst zum grössten Teil als indifferenter Elektrolyt wirken müsste. [1]) Vergl. Luther und Inglis, Diese Zeitschr. 43, 203 (1903).

keit, also konstantem $\Delta$, die maximale Stromstärke nur von der Konzentration des Chlorions abhängt, und zwar proportional dem Quadrat dieser Konzentration ist.

| Elektrode | Oberfläche $\omega$ in qcm | Lösung enthält im Liter | $[Cl']$ Mol im Liter | $i_{limes}$ Ampère | $\frac{i_{limes}}{[Cl']^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Tabelle 1 (Fig. 5). | | | |
| Platinblech | ca. 0·7 | 0·08 | ca. 0·08 | $1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 0·10 | 0·10 | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 0·15 | 0·15 | $4{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 0·20 | 0·2 | $8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 0·25 | 0·25 | $13{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ |
| | | Tabelle 2. | | | |
| Platinblech | 0·7 | $\begin{cases} 0{\cdot}1\ HCl \\ 0{\cdot}2\ \frac{H_2SO_4}{2} \end{cases}$ | 0·10 | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ |
| | | $\begin{cases} 0{\cdot}1\ HCl \\ 0{\cdot}9\ \frac{H_2SO_4}{2} \end{cases}$ | 0·10 | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ |
| | | Tabelle 3. | | | |
| Platinblech | 0·7 | $\begin{cases} 0{\cdot}05\ HCl \\ 0{\cdot}05\ KCl \end{cases}$ | 0·10 | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ |
| | " | $\begin{cases} 0{\cdot}10\ HCl \\ 0{\cdot}05\ KCl \end{cases}$ | 0·15 | $4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ |
| | " | $\begin{cases} 0{\cdot}10\ HCl \\ 0{\cdot}10\ KCl \end{cases}$ | 0·20 | $8{\cdot}30 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ |

**Einfluss der Schichtdicke.**

Ob Diffusion bei der Ausbildung des horizontalen Teils der Z. Sp.-Kurve eine wesentliche Rolle spielt oder nicht, wurde in folgender Weise geprüft. Um zu finden, ob $\frac{D'}{\Delta e}$ klein oder gross neben 1 ist (vergl. (16) Seite 220), musste $\Delta$ messbar verändert werden. Dies wurde durch Benutzung einer oder mehrerer Lagen Pergamentpapier erreicht. Diese „Schichtelektrode" wurde folgendermassen dargestellt. Die aufgebrannte Elektrode ist mit einem Streif von feuchtem Pergamentpapier überbunden. Das Pergamentpapier wird mittels zweier Glasstäbe und zweier Gummiringe festgehalten. Das Papier und Glas wurden etwas getrocknet und am obern und untern Rande des Papierstreifens mit einem dichtschliessenden Paraffinüberzug versehen (Fig. 6), so dass keine Konvektion stattfinden kann. Diese Methode, welche zum Teil von Herrn Thatcher ausgearbeitet worden ist, gibt eine Elektrode mit einer Schicht von bekannter und variierbarer Dicke. Bei den Messungen muss berücksichtigt werden, dass die Erreichung des stationären Zustandes langsam erfolgt.

Tabelle 4.

| Elektrode | Oberfläche $\omega$ in qcm | Anzahl der Pergamentschichten | Lösung enthält im Liter | $[Cl']$ | $i$ limes Ampère | $\frac{i \text{ limes}}{[Cl']^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Auf Glas aufgebrannt | ca. 0·3 | 0 | $\begin{cases} 0{\cdot}1 & HCl \\ 2 & NaNO_3 \end{cases}$ | ca. 0·1 | $0{\cdot}9.10^{-4}$ | $0{\cdot}9\ .10^{-2}$ |
| | | 2 | $\begin{cases} 0{\cdot}1 & HCl \\ 2 & NaNO_3 \end{cases}$ | 0·1 | $0{\cdot}9.10^{-4}$ | $0{\cdot}9\ .10^{-2}$ |
| | | 1 | $\begin{cases} 0{\cdot}2 & HCl \\ 2 & NaNO_3 \end{cases}$ | 0·2 | $3{\cdot}4.10^{-4}$ | $0{\cdot}85.10^{-2}$ |
| | | 2 | $\begin{cases} 0{\cdot}2 & HCl \\ 2 & NaNO_3 \end{cases}$ | 0·2 | $3{\cdot}5.10^{-4}$ | $0{\cdot}88.10^{-2}$ |

Die Resultate einer derartigen Versuchsreihe sind in Tabelle 4 gegeben, und die Zahlen zeigen, dass $\frac{D'}{\Delta e}$ sehr klein neben 1 ist, so dass die Ermittlung von $e$ mit einem sehr grossen Fehler behaftet ist. Zwar würde bei tiefern Temperaturen $\frac{D'}{\Delta e}$ voraussichtlich viel grösser sein, denn $D'$ sinkt mit fallender Temperatur nur um ca. 2% pro Grad, also wahrscheinlich viel langsamer, als die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit $e$, jedoch wurde von der genauen Bestimmung der hier obwaltenden Verhältnisse zunächst Abstand genommen. Denn während alle bisherigen Versuche zu Gunsten der Theorie sprechen, fanden wir eine Tatsache, welche nicht in den Rahmen der Theorie passt, und welcher daher jetzt die Hauptaufmerksamkeit gewidmet wurde.

Diese Tatsache besteht darin, dass die Stromdichte im stationären Zustande nicht von der Potendialdifferenz allein abhängt, sondern auch eine Funktion der Vorgeschichte[1]) der Elektrode ist.

### Oberflächenänderung des Platins.

Die Tatsache, dass die Vorgeschichte der Elektrode eine Rolle spielt, geht aus folgendem Versuche hervor.

Macht man einen gewöhnlichen Z. Sp.-Versuch mit steigender Primärspannung, so erhält man eine Z. Sp.-Kurve von der Gestalt $A\,B\,C$. Wenn man nun im Punkt $C$ die Primärspannung erniedrigt[2]), so sinkt nicht das Anodenpotential bei konstant bleibender Stromstärke, sondern umgekehrt die Stromstärke bei einem Potential, das praktisch konstant

[1]) Vergl. hierzu: Frenzel, Zeitschr. für Elektrochemie **9**, 487 (1903). — Förster und Müller, daselbst **8**, 533 (1902). — Haber und Russ, daselbst **8**, 539. — Förster und Friessner, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2515 (1901), sowie die demnächst erscheinende Arbeit von C. J. Thatcher.

[2]) Ohne den Strom unterbrochen zu haben (s. w. u.).

bleibt, bis die Stromstärke fast gleich 0 ist; erst dann sinkt auch das Anodenpotential. Die „reziproke Z. Sp.-Kurve“ (bei abnehmender Primärspannung) hat also die Gestalt $CDA'$. Wenn nun die Primärspannung wieder erhöht wird, so erhält man nicht die frühere Z. Sp.-Kurve, sondern eine ganz neue von der Gestalt $A'FE$. Die Gestalt dieser Kurve $A'FE$ ist fast identisch mit der gewöhnlichen Z. Sp.-Kurve, z. B. von Schwefelsäure. Aus diesem Versuche[1]) geht hervor, dass die Elektrode im Zustand $A'$, d. h. nachdem sie den Kreislauf $ABCDA'$,

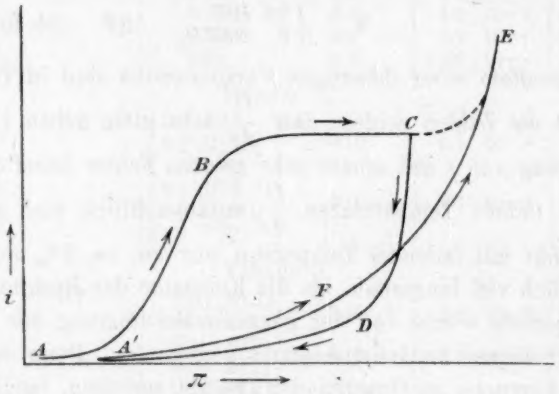



Fig. 7.

durchlaufen hat, in irgend welcher Weise eine Veränderung erlitten hat. Denn trotzdem jetzt an ihr dieselbe Stromstärke und dieselbe Anodenspannung besteht wie früher, zeigt sie ganz andere Eigenschaften wie zu Beginn des Versuchs; bei steigender Anodenspannung tritt der sogenannte Zersetzungspunkt des Chlorions nicht auf, die Elektrode vermag nicht mehr reversibel Chlorion zu Chlor zu oxydieren, sie ist, wie wir das im folgenden nennen wollen, „passiviert“. Mit der Phänomenologie dieser Passivierung beschäftigen sich die folgenden Versuche[2]).

1. Die Passivierung ist durch eine Oberflächenänderung des Platins, nicht durch die Änderung der Lösung bedingt. Wird in eine Lösung, in der eine Elektrode den Kreislauf $ABCDA'$ (Fig. 7) durchlaufen hat, mit einer neuen Elektrode ein Z. Sp.-Versuch

[1]) Es sei hier erwähnt, dass alle Versuche vollkommen reproduzierbar sind, so dass Zufälligkeiten ausgeschlossen sind. Ferner sei an dieser Stelle betont, dass aufgebrannte Elektroden sich genau ebenso verhalten wie massive Platinelektroden. Der geringe Wismutzusatz im erstern Fall übt also keinen Einfluss aus.

[2]) Es sind nur die wichtigsten Versuche mitgeteilt. Das ausführliche Zahlenmaterial, sowie die Versuche über den Einfluss von Zeit, Temperatur, Konzentration, sowie von Oxydationsmitteln werden in einer spätern Arbeit mitgeteilt.

gemacht, so erhält man die normale Z. Sp.-Kurve $ABC$. Ebenso gibt eine stark chlorhaltige Lösung die Kurve $ABC$. Wird umgekehrt die Lösung um eine Elektrode im Zustand $A'$ mittels Durchfluss erneuert, ohne dass der Strom unterbrochen wird, so erhält man bei steigender Primärspannung die „passivierte" Kurve $AFE$.

2. Bei Stromunterbrechung verschwindet die Passivierung fast momentan. Wird in einem beliebigen Punkt der Kurve $ABCDA'$ der Primärstrom für einen Moment unterbrochen, so stellt sich — auch wenn die Primärspannung inzwischen geändert wird — bei Stromschluss ein Punkt der Normalkurve $ABC$ ein: das passive Platin wird also unter diesen Umständen aktiv.

3. Die Passivierung verschwindet bei einem Potential von ca. 1·60 Volt. Es wurde eine Reihe von $A'$-Zuständen erzeugt, wobei $A'$ successive geringern Oxydationspotentialen entsprach, und dann jedesmal die Primärspannung wieder gesteigert. Wenn $A'$ unter dem Wert 1·56 Volt liegt, verläuft der dritte Teil der Kurve wie $ABC$, d.h. die Elektrode ist wieder aktiv, wenn dagegen $A'$ über 1·65 Volt liegt, so ist die Elektrode noch passiv, denn der dritte Teil der Kurve verläuft dann wie $AFE$. Zwischen diesen beiden Potentialen muss der Punkt liegen, bei dem das passive Platin eben freiwillig in aktives übergeht. Der Übergang erfolgt nicht momentan, deshalb wurde im Punkt $A'$ jedesmal ca. 20 Minuten gewartet.

4. Die Entstehung des horizontalen Teils $BC$ der normalen Z. Sp.-Kurve ist mit der Passivierung ursächlich verknüpft. Es wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, bei denen der Punkt $C$ jedesmal eine andere Lage auf der normalen Kurve $ABC$ hatte. Es stellte sich heraus, dass, wenn $C$ auf dem horizontalen Teil der Kurve lag, jedesmal Passivierung eingetreten war. Lag dagegen $C$ auf dem Ast $AB$, so war keine Passivierung eingetreten. Mit andern Worten, solange man nicht über $B$ hinausgeht, ist die Z. Sp.-Kurve umkehrbar, und jeder Punkt ist nur von Stromstärke, resp. Anodenspannung bedingt, unabhängig von der Vorgeschichte. Man muss mithin drei verschiedene Zustände der Platinoberfläche annehmen: 1. den aktiven Zustand auf dem Zweig $AB$ (wir wollen diesen Zustand mit $Pt_\alpha$ bezeichnen); 2. einen neuen Zustand ($Pt_\beta$), in welchen $Pt_\alpha$ bei steigender Stromstärke, resp. Anodenspannung im Punkt $B$ übergeht, und der seinerseits 3. in den passiven Zustand $Pt_\gamma$ übergeht, wenn die Primärspannung erniedrigt wird. Dieses $Pt_\gamma$ geht bei Anodenpotentialen unterhalb 1·6 Volt wieder freiwillig in das aktive $Pt_\alpha$ über. Da der Beginn der Passivierung mit dem Beginn des horizontalen Teils der

Z. Sp.-Kurve von Salzsäure[1]) zusammenfällt, so lag die Vermutung nahe, dass Chlorion hierbei eine Rolle spielt. Diese Vermutung bestätigte sich indes nicht.

5. Die Entstehung der Passivierung ist nicht an die Anwesenheit von Chlorion gebunden. Sie beginnt in sauren Lösungen bei ca. 1·9 Volt und verschwindet bei ca. 1·6 Volt. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass eine Anode in Schwefelsäure bis zu verschiedenen Potentialen $F$ (Fig. 8) polarisiert wurde (die Punkte $F$ liegen auf der gewöhnlichen Z. Sp.-Kurve des Wassers), worauf durch Verkleinerung der Primärspannung die Elektrode wieder in den Punkt $A'$ gelangte. Darauf wurde die Primärspannung wieder erhöht, bis die Elektrode in den Zustand $A''$ kam. Jetzt wurde ohne Stromunterbrechung Salzsäure zugesetzt und die Primärspannung wieder vergrössert. Je nachdem die Elektrode in $A''$ aktiv oder passiv war, resultierte die Kurve $A''BC$ oder $A''E$. Es stellte sich heraus, dass sie in allen sauren Lösungen dann aktiv war, wenn entweder das Potential im Punkt $F$ unterhalb ca. 1·9 Volt lag, oder wenn die Verringerung des Potentials (d. h. der Punkt $A'$) bis unter ca. 1·6 Volt getrieben war. Aus der Tatsache, dass in Schwefelsäure ebenso wie in Salzsäure das Potential bei der Passivierung möglich wird, bei ca. 1·9 Volt liegt, macht es wahrscheinlich, dass auch in Schwefelsäure der Bildung von $Pt_\gamma$ eine solche von $Pt_\beta$ vorausgeht. Die Tatsache, dass die Entstehung und das Verschwinden der Passivierung in chlorionfreien Lösungen bei denselben Potentialen erfolgt, wie in chlorionhaltigen, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Passivierung mit Chlorion nichts zu tun hat. Es ist noch zu erwähnen, dass die Passivierung in Schwefelsäure nicht momentan eintritt. Wenn die Elektrode im Zustand $F$ nur einen Moment gelassen wird, so bleibt sie aktiv, auch wenn $F$ über 1·9 Volt liegt.

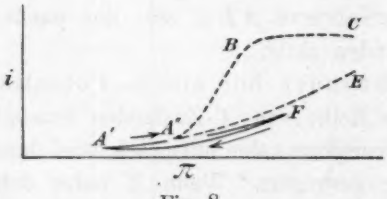


Fig. 8.

6. $Pt_\gamma$ ist nicht nur passiv gegenüber der Reaktion $2Cl' + 2F = Cl_2$, sondern auch gegenüber der umgekehrten $Cl_2 - 2F = 2Cl'$. Die E. K. einer gewöhnlichen nicht passivierten Platinelektrode in einer Chlorlösung liegt bei ca. 1·66 Volt, und zwar

[1]) Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die anodische Z. Sp.-Kurve von sauren $Br'$- und $J'$-Ionlösungen keinen horizontalen Teil aufweist.

stellt sich die definitive E. K. ausserordentlich schnell ein. Auf dem Wege $BCA'$, resp. $FA'$ wurde die Elektrode in Salzsäure, resp. Schwefelsäure in den Punkt $A'$ gebracht, der unterhalb des Chlorpotentials lag, aber oberhalb des Potentials 1·6 Volt bei dem $Pt_\gamma$ in $Pt_\alpha$ übergeht. Jetzt wurde gesättigte Chlorlösung zugegeben und 20 Minuten (ohne Stromunterbrechung) gewartet. Eine aktive Elektrode hätte also Zeit gehabt, sich mit dem gelösten Chlor ins Gleichgewicht zu setzen. Trotzdem blieb — ohne dass der Strom seine Richtung umkehrte — das Anodenpotential bei $A'$. Als nun der Strom unterbrochen wurde, stieg das Potential ebenfalls nicht sofort bis $Cl_2$ (Fig. 9), sondern sank zunächst bis zum Werte von ca. 1·6 Volt. Hier wurde offenbar die Elektrode aktiv, denn jetzt stieg das Potential rasch bis zum Chlorpotential von ca. 1·66 Volt.

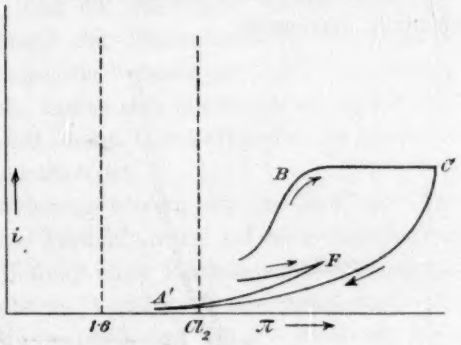


Fig. 9.

7. Es gibt auch partielle Passivierungszustände. Fig. 10 zeigt das Schema eines derartigen Versuches. Der Zweig $DE$ entspricht weder $Pt_\gamma$ noch $Pt_\beta$, sondern vielmehr einem Zwischenzustande. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn im Punkt $C$ der Elektrolyt ohne Stromunterbrechung, verdünnt oder mit mehr Salzsäure versetzt wurde. Es ergab sich, dass jedesmal wenn in einem Punkt $C$ Stromstärke oder Anodenspannung verringert wird, eine mehr oder weniger weitgehende Bildung von $Pt_\gamma$ auftritt. $Pt_\beta$ scheint nur bei konstanter Stromstärke, resp. konstanter oder steigender Anodenspannung beständig zu sein. Es sieht demnach aus, als ob $Pt_\beta$ kein Gleichgewichtszustand, sondern ein stationärer Zustand ist.

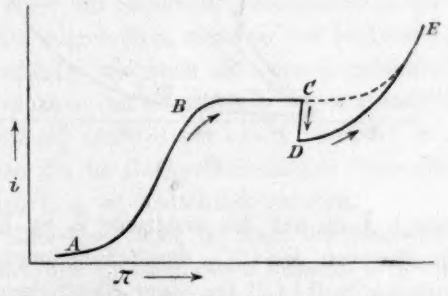


Fig. 10.

Bei Schwankungen der Primärspannung geht $Pt_\beta$ allmählich vollständig in $Pt_\gamma$ über.

8. Die Chlorentwicklung bei ca. 1·66 Volt erfolgt sekundär.

Alle bisher mitgeteilten Tatsachen machen es wahrscheinlich, dass die Chlorentwicklung an glatten Elektroden ein sekundärer Vorgang ist, und dass die eigentümliche Gestalt der Z. Sp.-Kurve saurer Chloridlösungen den besondern Eigenschaften des Platins zuzuschreiben ist. In der Tat ergaben Versuche mit anderm Anodenmaterial ganz andere Z. Sp.-Kurven. Eine Kohleanode (Achesongraphit mit Paraffin getränkt) ergab eine ähnlichere Kurve wie $Pt_\gamma$. Dagegen ergab glattes Iridium[1]) eine Kurve wie aktives $Pt_\alpha$, mit dem Unterschied, dass keine Passivierung eintritt. In Fig. 11 sind die Kurven, welche Platinelektroden von derselben Grösse wie die Kohle-, resp. Iridiumelektrode ergeben würden, zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

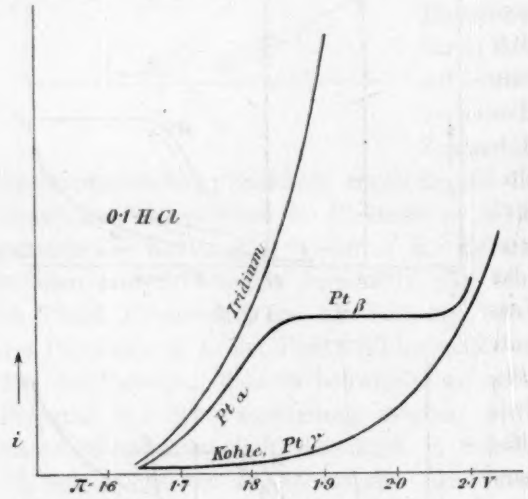


Fig. 11.

Dass die Chlorentwicklung an glatten Platinanoden sekundär erfolgt, wird noch durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht. Herr Thatcher stellte gelegentlich der Untersuchung der anodischen Oxydation von Thiosulfat fest, dass die Oxydation sekundär erfolgt. Er fand hierbei die interessante Tatsache, dass der Vorgang sich durch geringe Zusätze von $Hg(CN)_2$ stark hemmen lässt. Auch auf die anodische Z. Sp.-Kurve von $HCl$ wirken geringe Zusätze von $Hg(CN)_2$ deutlich hemmend: während ohne $Hg(CN)_2$-Zusatz $i_{\text{lim}}$ in 0·1 $Cl'$ bei einer Elektrodengrösse von ca. 0·7 qcm $2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ Amp. beträgt, sinkt $i_{\text{lim}}$ bei Gegenwart von 0·00016 Mol/Liter $Hg(CN)_2$ auf $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Da man aus der Gesamtheit der Tatsachen schliessen muss, dass die Chlorentwicklung nicht primär erfolgt — denn andernfalls könnte der Zustand der theoretisch unangreifbaren Elektrode keine Rolle spielen —, so muss man ferner annehmen, dass an aktivem $Pt_\alpha$ und Iridium die Zwischenreaktionen so rasch erfolgen, dass an diesen Elektroden dauernd

[1]) Ein Draht aus „reinem" Iridium von Heraeus, Hanau.

praktisch umkehrbares Gleichgewicht besteht. Iridium zeigt daher auch in diesem Falle stark katalytische Eigenschaften[1]).

Inwieweit durch die im Obigen angeführten Tatsachen die im ersten Abschnitt entwickelte Theorie modifiziert werden muss, lässt sich zur Zeit nicht sagen. Die Annahme, dass der horizontale Teil durch Vergrösserung des Diffusionswiderstandes (also durch Verkleinerung von $\frac{D}{\Delta}$ in Formel 16a, Seite 220), oder durch Verkleinerung der wirksamen Oberfläche $\omega$ verursacht wird, ist wenig wahrscheinlich, da beide Annahmen Z. Sp.-Kurven ergeben, die keinen horizontalen Teil aufweisen. Wahrscheinlicher ist es daher, dass die chemische Nachlieferungsgeschwindigkeit $e$ durch den Zustand der Platinoberfläche (katalytisch) beeinflusst wird. Hierfür würde auch der Versuch mit $Hg(CN)_2$ sprechen. Nicht unmöglich wäre es natürlich, dass es sich überhaupt um irgend eine andere chemische Reaktion handelt, deren Geschwindigkeit proportional dem Quadrat der Chlorionkonzentration ist.

Über das Wesen der Passivierung können wir zur Zeit nur Vermutungen hegen. A priori ist die Zurückführung auf eine Gasbeladung ebenso berechtigt, wie auf die Bildung einer Platinsauerstoffverbindung. Uns erscheint allerdings die letztere Annahme wahrscheinlicher. Sowohl die Beobachtungen von Margules[2]) und Ruer[3]) über die Auflösung von Platin durch Wechselstrom, wie die von Bose[4]) gefundene monatelange Konstanz der E. K. einer mit Sauerstoff überladenen glatten Platinelektrode, ferner die Seite 228 mitgeteilten, ziemlich fest begrenzten Übergänge der verschiedenen Zustände, wie auch die oben angeführten Erwägungen sprechen eher zu Gunsten von Oberflächen von konstanten Eigenschaften, als für die Ausbildung einer Gasbeladung variabler Zusammensetzung. Vielleicht werden die im Gange befindlichen Versuche über den Einfluss der Temperatur u. s. w. Aufschluss ergeben.

Dass Platin sich überhaupt passivieren lässt, ist nicht überraschend. Bei zahlreichen Metallen sind derartige Erscheinungen bekannt[5]). Auch bei Platin und andern Edelmetallen ist es bekannt, dass der Zustand der Oberfläche in ausserordentlich hohem Masse die katalytischen Eigenschaften beeinflusst, und dass „Edel"metalle keineswegs als unangreifbar angesehen werden dürfen[6]).

---

[1]) Das Verhalten von Elektroden aus Iridium, Rhodium u. s. w., insbesondere in fein verteiltem Zustande, wird zur Zeit im hiesigen Laboratorium untersucht.

[2]) Wied. Ann. **65**, 629; **66**, 540. [3]) Diese Zeitschr. **44**, 81 (1903).

[4]) Diese Zeitschr. **38**, 17 (1901). [5]) Hittorf, Diese Zeitschr. **34**, 385 (1900).

[6]) Vergl. Bredig und Mitarbeiter, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1899); **37**, 1, 323

Dies alles beweist, wie vorsichtig man bei der Deutung einer Z. Sp.-Kurve sein muss, und wie sehr die Gestalt einer Z. Sp.-Kurve von der Natur und dem Zustande der „unangreifbaren" Elektrode bedingt sein kann[1]). Als Beispiel hierfür kann Fig. 11 dienen. Einen fernern Beweis liefert Fig. 12, welche die anodischen Z. Sp.-Kurven von $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4$ mit glattem Platin und glattem Iridium von gleicher Oberfläche darstellt.

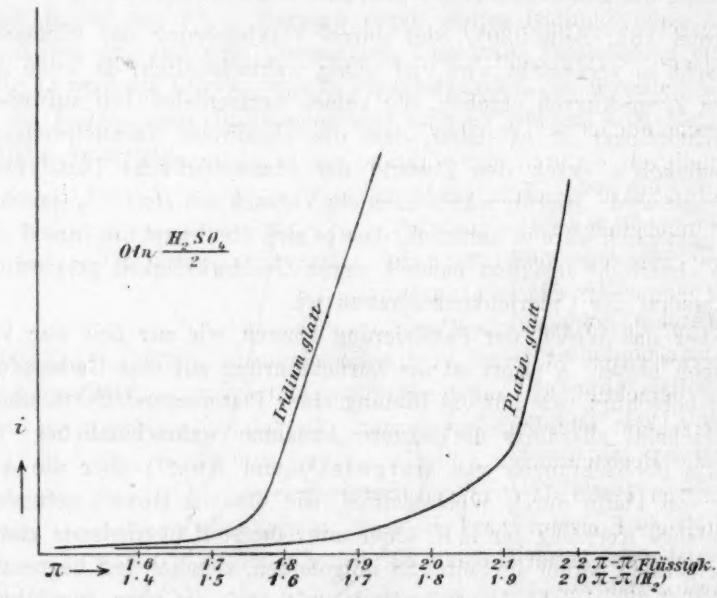



Fig. 12.

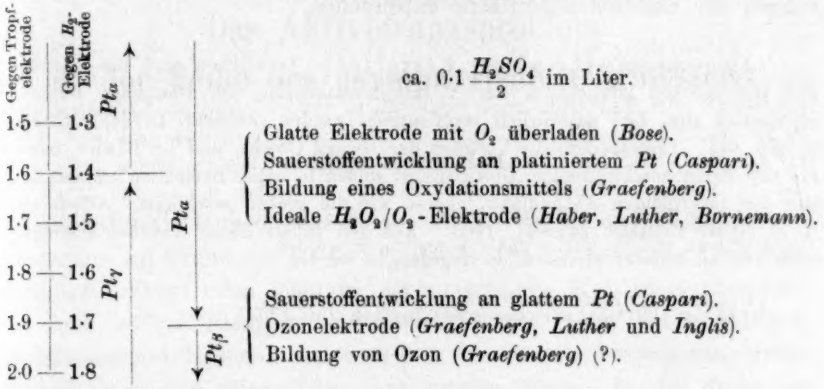
In Anbetracht aller dieser Tatsachen muss wohl zur Zeit die Frage als offen gelten, ob man schon jetzt, wo fast ausschliesslich Platin als unangreifbares Elektrodenmaterial benutzt worden ist, berechtigt ist, die Ursache der verschiedenen Knickpunkte in spezifischen Vorgängen im Elektrolyten zu suchen, und ob nicht häufig die „Knickpunkte" nur für die Fähigkeit des unangreifbaren Metalls charakteristisch sind, irgend eine Oberflächenänderung (z. Bildung eines Oxyds u. s. w.) zu erleiden. Die Erscheinung der Überspannung[2]) stände dann in Beziehung zu dem Ostwaldschen Satz von der Primärentstehung des instabilen Systems.

(1901). — Haber, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **16**, 329. 438; **18**, 40 (1898). — Engler und Wöhler, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 1 (1902). — Bornemann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 1 (1903). — Bose, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 672.

[1]) Vergl. insbesondere Frenzel, loc. cit.

[2]) Vergl. Caspari, Diese Zeitschr. **38**, 609 (1901). — Coehn und Osaka, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 86 (1903).

Es ist in dieser Hinsicht interessant, dass die charakteristischen Potentiale an Platin angenähert mit den Umwandlungspotentialen der drei im obigen beschriebenen Zustände der Platinoberfläche zusammenfallen, wie aus dem beistehenden Schema hervorgeht.




**Zusammenfassung.**

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die reversible anodische Chlorentwicklung an einer glatten Platinelektrode ein sekundärer Vorgang ist.

Es wurde eine mögliche Theorie dieses Vorgangs aufgestellt, die einem grossen Teil der Tatsachen quantitativ Genüge leistet.

Es wurde festgestellt, dass der Zustand der Platinoberfläche von wesentlicher Bedeutung für die Gestalt der anodischen Z. Sp.-Kurve von sauren Chloridlösungen ist. Es wurde hierbei wahrscheinlich gemacht, dass mindestens drei verschiedene Zustände der Platinoberfläche angenommen werden müssen.

Es wurden die Bedingungen für die gegenseitige Umwandlung dieser drei Zustände festgestellt.

Es wurde im Iridium ein Material gefunden, an welchem der Vorgang: $2\,Cl' + 2\,F = Cl_2$ praktisch reversibel stattfindet (ohne dass es hierbei passiv wird), und an dem Sauerstoff bei angenähert derselben Anodenspannung entwickelt wird, wie an platiniertem Platin.

Es wurde darauf hingewiesen, dass durch Untersuchung der Stromstärke im stationären Zustande speziell von $i_{\text{lim}}$ (eventuell mit Hilfe von „Schichtelektroden"), ferner in der Bestimmung der „reziproken", resp. „wiederholten" Z. Sp.-Kurve Hilfsmittel zur nähern Charakterisierung des Elektrodenvorganges gegeben sind.

Es wurden Beispiele für die Abhängigkeit der Z. Sp.-Kurve von der Natur der „unangreifbaren“ Elektrode beigebracht und auf die Möglichkeit hingewiesen, dass häufig die verschiedenen „Knickpunkte“ nicht verschiedenen Vorgängen im Elektrolyten, sondern verschiedenen Änderungen der Elektrodenoberfläche entsprechen.

---

(Anmerkung während der Korrektur.) Inzwischen sind die Vorträge und Diskussionen gelegentlich der X. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zum Teil ausführlich veröffentlicht worden (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 636. 642). Insbesondere die Vorträge der Herren Coehn und Le Blanc, sowie die sich daran anschliessenden Diskussionen stehen in naher Beziehung zu dem Inhalt der vorliegenden Abhandlung, ebenso wie die soeben erschienene Arbeit von Russ (Diese Zeitschr. **44**, 641. 1903). Auf den Inhalt dieser Veröffentlichungen kann erst an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1903.

# Das Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs.

Von

**Edgar Wedekind.**

Alle bis vor kurzem bekannt gewordenen optisch-aktiven Substanzen verdanken auf Grund der Le Bel-van't Hoffschen Lehre ihr Drehungsvermögen einem oder mehrern asymmetrischen Kohlenstoffatomen; ob auch andere Elemente — wenn sie nur einen asymmetrischen Molekelkomplex bilden — zu derselben Erscheinung Veranlassung geben können, war eine offene oder doch strittige Frage. In der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs glaubte zwar Le Bel[1]) schon 1891, die Spaltung eines quartären Ammoniumsalzes (Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid) durch Mikroorganismen bewirkt zu haben, die Drehung verlor sich jedoch und konnte auch von andern Forschern[2]), denen ein vollständig reines Material zu Gebote stand, nicht erzielt werden. Erst die von mir auf verschiedenem Wege dargestellten isomeren Benzylallylmethylphenylammoniumbasen[3]) haben das Material geliefert, um die Frage nach der Aktivität des asymmetrischen Stickstoffs prinzipiell im bejahenden Sinne zu beantworten: W. J. Pope[4]) gelang es in Gemeinschaft mit Peachey und Harwey mit Hilfe einer starken aktiven Säure, der *d*-Kampfersulfosäure, die sich schon bei andern schwierigen Aktivierungsproblemen bewährt hatte, die optischen Antipoden des Jodids und Bromids der genannten asymmetrischen Ammoniumbase zu erhalten. Die aktiven Bromide kristallisieren in enantiomorphen Formen, woraus hervorgeht, dass das Pasteursche Gesetz über die Beziehungen von optischer Aktivität und Enantiomorphie auch für Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs Geltung hat. Kurze Zeit darauf gelang auch Le Bel[5]) die Aktivierung des Isobutylpropyl-

[1]) Compt. rend. **112**, 724.

[2]) Vergl. W. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 (1899).

[3]) Vergl. E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 517 ff., 3561 ff. (1899) und Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig 1899.

[4]) Trans. Chem. Soc. **77**, 1127 (1899) und **79**, 828 (1901).

[5]) Compt. rend. **129**, 548 (1899).

äthylmethylammoniumchlorids von neuem; ein weiteres aktives Ammoniumsalz wurde indessen nicht dargestellt.

Es erhebt sich nunmehr die wichtige Frage: Wie weit geht die Analogie des asymmetrischen Stickstoffs mit dem asymmetrischen Kohlenstoff? In Bezug auf die optische Isomerie, welche die nachstehenden Zeilen zum Gegenstand haben, ist zunächst die Frage zu entscheiden, ob jede Gruppendifferenz am asymmetrischen Zentralatom genügt, um Rotation zu veranlassen, ein Punkt, der in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs bekanntlich erst vor wenigen Jahren durch die Arbeiten von Walden und von Le Bel im bejahenden Sinne erledigt worden ist. Behufs Prüfung dieser Frage habe ich zunächst versucht, dem Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyd analog konstituierte Basen mit Hilfe der *d*-Kampfersulfosäure zu spalten; das zu dem Zweck hergestellte *p*-Tolylbenzylallylmethylammoniumjodid, $N(C_6\overset{1}{H}_4.\overset{4}{C}H_3)(C_3H_5)(CH_3)(C_7H_7)$[1]) liess sich jedoch wider Erwarten nicht aktivieren, wenigstens nicht unter denselben Bedingungen, die bei dem entsprechenden Salz der Phenylreihe zum Ziele führen sollen.

Um letztere möglichst genau kennen zu lernen, habe ich darauf zunächst die Popeschen Versuche mit dem asymmetrischen Phenylammoniumsalz wiederholt und gefunden, dass auch hier die Spaltung nicht immer ohne weiteres gelingt; als sehr nützlich erwies sich zunächst das Impfen mit Kristallen des Kampfersulfonats der aktiven Base.

Die direkte Spaltung des pseudoracemischen Gemisches lässt sich, wie ich später fand, am sichersten erreichen, wenn man die fraktionierte Kristallisation bei niedriger Temperatur und in möglichst kleinen Fraktionen vornimmt: in diesem Falle ist die erste, also die schwerlöslichste Fraktion fast reines Salz der Rechtsbase, was sich durch Ermittlung des molekularen Drehungsvermögens leicht feststellen lässt. In den folgenden Fraktionen sinkt die Molekularrotation meistens rapid, ohne indessen auf 0 oder in Minus überzugehen. Die Trennung der optischen Antipoden ist also bei der ersten Kristallisation eine sehr unvollständige. Die folgenden beiden Versuchsreihen veranschaulichen die obwaltenden Verhältnisse.

**Spaltung des *α*-Phenylbenzylallylmethylammoniumjodids.**

I. 10·9 g Jodid und 10·1 g *d*-kampfersulfosaures Silber werden gut gemischt und etwa eine Stunde lang mit einem Gemisch von etwa

[1]) Über die Darstellung dieser und anderer Salze wird demnächst an anderm Orte berichtet werden.

gleichen Teilen Aceton und Essigester am Rückflusskühler erhitzt, worauf vom Jodsilber abfiltriert und das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur abgetrieben wird bis zum Beginn der Kristallisation. Wenn die Kristalle sich nicht mehr vermehren, wird sofort filtriert, ohne zu waschen: nach dem Trocknen bei 100° beträgt das Gewicht des Kampfersulfonats 8 g (bei vollständiger Ausscheidung wären 14·1 g zu erwarten gewesen). Um noch vorhandene, leichter lösliche Anteile zu entfernen, wurden die Kristalle mit siedendem Aceton behandelt, wobei ein schwer löslicher Anteil (1) hinterbleibt, der bei 100° getrocknet und ohne weiteres polarisiert wurde:

1. 1·1029 g gelöst in 20 ccm Wasser bei 18° gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +4{\cdot}87°$, wonach $[\alpha]_D = +44{\cdot}3°$ und $[M]_D = +207{\cdot}3°$.

Aus der Mutterlauge von 1. schied sich eine Fraktion 2. ab:

2. 0·8919 g gelöst in 25 ccm Wasser gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +2{\cdot}7°$, wonach $[\alpha]_D = +37{\cdot}5°$ und $[M]_D = +175{\cdot}5°$.

Die Mutterlauge von 2. lieferte noch eine dritte Fraktion:

3. 1·1127 g gelöst in 20 ccm Wasser gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +0{\cdot}52°$, wonach $[\alpha]_D = +4{\cdot}6°$ und $[M]_D = +21{\cdot}5°$.

Die Mutterlauge der Hauptfraktion (8 g) liefert beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup, der in warmem Essigester aufgenommen, filtriert und wieder eingedunstet wird: beim Stehen im Vakuumexsikkator hinterbleibt ein bräunlich-gelber Sirup, der mit einigen strahlenförmigen Kristallen durchsetzt ist. Derselbe wurde für die Polarisation gewogen, in Wasser aufgenommen und wiederholt mit Blutkohle geschüttelt.

4·634 g gelöst in 50 ccm Wasser von 18° gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +0{\cdot}7°$, wonach $[\alpha]_D = +3{\cdot}8°$ und $[M]_D = +17{\cdot}8°$.

II. 5·5 g Jodid und 5 g Silberkampfersulfonat wurden wie oben umgesetzt; erhalten: 3·9 g *AgJ*; zu erwarten: 3·5 g *AgJ*. Das Jodsilber wurde mit Aceton-Essigester gut gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck unter Anwendung einer Kapillare bei Zimmertemperatur eingeengt; nach einiger Zeit beginnt die Kristallisation des Ammoniumkampfersulfonats. Die erhaltenen Kristalle (1) werden sofort abgesogen, getrocknet und polarisiert:

1. 0·9604 g gelöst in 20 ccm Wasser von 18° gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +4{\cdot}25°$, wonach $[\alpha]_D = +44{\cdot}27°$.

Die Mutterlauge lieferte bei weiterm Eindunsten im Vakuum eine zweite Fraktion:

2. 1·5795 g gelöst in 20 ccm Wasser von 17° gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +0{\cdot}97°$, wonach $[\alpha]_D = +6{\cdot}1°$.

Die dritte Fraktion war sehr klein, eine vierte blieb auch bei längerm Stehen sirupös.

In beiden Versuchen sind also die ersten Fraktionen Salze der Rechtsbase in guter Übereinstimmung mit den ersten von Pope und Peachey ermittelten Drehwerten; letztere fanden für *d*-Benzylphenylallylmethylammonium-*d*-kampfersulfonat:

$$[\alpha]_D = +44{\cdot}4^0 \text{ und } [M]_D = +208^0,$$

während die von mir erhaltenen Fraktionen:

$$[\alpha]_D = +44{\cdot}3^0 ([M]_D = +207{\cdot}3^0), \text{ bezw. } 44{\cdot}27^0$$

hatten. Auch die zweite Fraktion im Versuch I enthält nur wenig Linksbase, denn sie zeigt $[\alpha]_D = +37{\cdot}5^0$. Durch Impfen des rohen Kampfersulfonats mit aktiven Kristallen kann die Zerlegung übrigens sehr beschleunigt werden; so zeigte eine Probe nach einmaliger Kristallisation $[\alpha]_D = +43{\cdot}2^0$, wonach $[M]_D = 202{\cdot}68^0$. Die Linksform blieb jedoch auch hier ölig und konnte nicht rein erhalten werden.

Nachdem auf diese Weise die günstigsten Bedingungen für die Aktivierung des Phenylammoniumsalzes ermittelt waren, wurde das *p*-Tolylsalz (s. o.) in gleicher Weise behandelt. Hier ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als das *d*-Kampfersulfonat des *p*-Tolylbenzylallylmethylammoniums ziemlich schwer löslich ist in Aceton-Essigester; es musste daher mit relativ grossen Flüssigkeitsmengen gearbeitet werden.

7 g *p*-Tolylkampfersulfonat wurde in etwa $1^1/_4$ Liter siedenden Aceton-Essigester gelöst: diese Lösung wurde unter vermindertem Druck vorsichtig konzentriert; in dem Augenblick, wo Trübung eintritt, wird schnell filtriert. Die Fraktion 1. wog 2·4 g:

1. 0·9108 g in 20 ccm Wasser von 17° gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 1{\cdot}16^0$, wonach $[\alpha]_D = +12{\cdot}7^0$ und $[M]_D = +61{\cdot}34^0$.

Die aus der Mutterlauge sich abscheidende Fraktion wog 1·4 g:

2. 0·8063 g in 20 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 1{\cdot}05^0$, wonach $[\alpha]_D = +13^0$ und $[M]_D = +62{\cdot}8^0$.

In einem zweiten Versuch liess ich das *p*-Tolylsalz bei Zimmertemperatur langsam kristallisieren:

1. 0·7265 g in 20 ccm Wasser von 18° gelöst gaben $\alpha = 0{\cdot}82^0$, wonach $[\alpha]^D = +11{\cdot}4^0$ und $[M]_D = +55^0$.
2. 0·8407 g in 20 ccm Wasser gelöst gaben $\alpha = 1{\cdot}11^0$, wonach $[\alpha]_D = +13{\cdot}2^0$.

Die einzelnen Fraktionen zeigen demnach annähernd dasselbe spezifische und molekulare Drehungsvermögen, woraus schon hervorgeht, dass eine Spaltung der zu Grunde liegenden asymmetrischen Base $(\overset{4}{C_6H_4}.\overset{1}{CH_3})(C_7H_7)(C_3H_5)(CH_3)N.OH$ nicht eingetreten ist[1]). Das mole-

[1]) Auch Impfen mit Kristallen des aktiven Phenylammoniumsalzes führte in keinem Falle zum Ziel.

kulare Drehungsvermögen erhebt sich auch nur wenig über die Molekularrotation des *d*-Kampfersulfosäureions, welche + 51·7° beträgt.

Um ganz sicher zu sein, dass keine Spaltung stattgefunden hatte, wurde eine wässrige Lösung der ersten Fraktion mit Jodkalium ausgefällt: das erhaltene asymmetrische Jodid wurde vorsichtig aus siedendem Alkohol umkristallisiert und erwies sich durch Prüfung seiner Chloroformlösung im Polarisationsapparat als inaktiv.

Nunmehr untersuchte ich ein asymmetrisches Ammoniumsalz von kleinerm Molekulargewicht, welches an Stelle des Benzylradikals $-CH_2.C_6H_5$ Äthyl $-CH_2.CH_3$ enthält.

I. 9·5 g *p*-Tolyläthylallylmethylammoniumjodid, $(C_6\overset{4}{H}_4.\overset{1}{C}H_3)(C_2H_5)(C_3H_5)(CH_3)NJ$, und 10·1 g Silberkampfersulfonat wurden gut verrieben und mit dem Gemisch von Aceton und Essigester übergossen. Die Umsetzung vollzieht sich beim Erwärmen sehr schnell, da das Jodid in dem Solvens leicht löslich ist. Das gebildete Jodsilber wog 6·8 g, während 7 g zu erwarten sind. Die Mutterlauge wurde bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck so lange eingeengt, bis Kristallabscheidung eintrat, worauf schnell filtriert, etwas gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Die Fraktion 1 (im Gewicht von 2·7 g) lieferte bei der Polarisation folgende Werte:

1. 1·2833 g in 25 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +1{\cdot}33°$, wonach $[\alpha]_D = +12{\cdot}9°$.

Die aus der Mutterlauge gewonnene Fraktion 2 wog 2·4 g:

2. 1·1898 g in 25 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +1{\cdot}2°$, wonach $[\alpha]_D = +12{\cdot}6°$.

Die Fraktion 3 wog 3·5 g:

3. 0·7107 g in 25 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +0{\cdot}73°$, wonach $[\alpha]_D = +12{\cdot}8°$.

Eine vierte Fraktion blieb sirupös.

Die drei Fraktionen wurden wieder vereinigt und nochmals in folgender Weise untersucht: eine Probe wurde in wenig Methylalkohol gelöst und unter Zugabe von viel Aceton-Essigester zur Kristallisation gestellt. Aus der zum grössern Teil sirupösen Ausscheidung wurden die Kristalle mit Aceton herausgewaschen, getrocknet und polarisiert:

0·2251 g in 20 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 0{\cdot}27°$, wonach $[\alpha]_D = 12°$ und $[M]_D = 50{\cdot}4°$.

Eine zweite Probe — in viel Aceton-Essigester gelöst — wurde im offnen Gefäss langsam zur Kristallisation gebracht: die erhaltene erste Ausscheidung wurde mit Essigester gewaschen und polarisiert:

1·1015 g in 20 ccm Wasser von 18° gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 1{\cdot}3°$, wonach $[\alpha]_D = 11{\cdot}8°$ und $[M]_D = 49{\cdot}5°$.

II. 4·7 g *p*-Tolyläthylallylmethylammoniumjodid und 5·1 g Silberkampfersulfonat wurden, wie in Versuch I umgesetzt; das Filtrat vom Jodsilber wurde an der Luft durch sehr langsames Destillieren eingeengt und zur Kristallisation gestellt. Es wurden drei Fraktionen erhalten, welche folgende optische Werte lieferte:

1. 0·8204 g in 20 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 1°$, wonach $[\alpha]_D = 12{\cdot}1°$ und $[M]_D = 50{\cdot}4°$.
2. 0·4433 g in 20 ccm Wasser gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = 0{\cdot}47°$, wonach $[\alpha]_D = 10{\cdot}6°$.
3. 0·9572 g in 25 ccm Wasser gelöst gaben $\alpha = 1{\cdot}9°$, wonach $[\alpha]_D = 10°$.

Die geschilderten Versuche lassen keinen Zweifel darüber, dass auch die diesem Kampfersulfonat zu Grunde liegende Base $(C_6H_4^1.CH_3^4)(C_2H_5)(C_3H_5)(CH_3)N.OH$ nicht gespalten worden ist, denn die einzelnen Fraktionen haben annähernd dasselbe Rotationsvermögen, und die Molekulardrehung entspricht etwa derjenigen des *d*-Kampfersulfosäureions ($[M]_D = +51{\cdot}7°$).

Diese negativen Ergebnisse schliessen natürlich nicht die Möglichkeit aus, dass die genannten asymmetrischen Ammoniumbasen unter andern — noch nicht erkannten Bedingungen — oder mit Hilfe von andern starken, aktiven Säuren, etwa der *d*-Bromkampfersulfosäure sich aktivieren lassen, sie zeigen aber anderseits, dass das Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs noch grössere Schwierigkeiten bietet, als bei den meisten Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs. Selbst sehr ähnliche Salze, wie die erwähnten Kampfersulfonate der Phenyl- und der *p*-Tolylbase verhalten sich unter gleichen Arbeitsbedingungen ganz verschieden. Irgend welche Schlüsse auf den Einfluss des Gruppenunterschieds der Radikale auf die Rotationsfähigkeit, wie sie eingangs angedeutet wurden, können demnach nicht eher gezogen werden, als bis die prinzipielle Nichtspaltbarkeit dieser und ähnlicher asymmetrischer Ammoniumbasen sicher feststeht[1]).

Die einzige Verbindung, welche ihr optisches Drehungsvermögen nachweislich dem Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdankt, bleibt also vorläufig — wenn man von dem Le Belschen Ammoniumsalz absieht — die *α*-Phenylbenzylallylmethylammoniumbase; das bei den oben beschriebenen Versuchen gewonnene Kampfersulfonat

[1]) Herrn W. J. Pope habe ich das *p*-Tolylbenzylsalz zu weitern Versuchen überlassen.

derselben wurde zur Darstellung des aktiven Jodids benutzt. Zu dem Zweck wurde eine konzentrierte wässrige Lösung des erstern mit Jodkaliumlösung ausgefällt; das erhaltene farblose kristallinische Pulver wurde nach dem Trocknen durch möglichst schnelles Auflösen in siedendem Alkohol unter Abschluss von Sonnenlicht umkristallisiert. Die optische Prüfung geschah in Chloroformlösung, da das Jodid in allen andern Lösungsmitteln schwer löslich ist.

0·4167 g in 20 ccm kaltem Chloroform gelöst gaben im 200 mm-Rohr $\alpha = +2{\cdot}30°$, wonach $[\alpha]_D^{18} = +55{\cdot}2°$ und $[M]_D = 201{\cdot}48°$.

Pope und Peachey fanden $[\alpha]_D = +52{\cdot}5°$ ($[M]_D = +192°$), Pope und Harvey ermittelten später $[\alpha]_D = 55{\cdot}2°$ für eine 1%ige Chloroformlösung, ein Wert, der sich mit der von mir gefundenen Zahl — in 2%iger Lösung — vollständig deckt. *d*-Kampfersulfonat und Jodid der *d*-Base sind also bei dem von mir eingehaltenen Verfahren schon nach einmaliger Kristallisation rein.

An der frisch bereiteten Chloroformlösung des aktiven Jodids konnte das schon von Pope beobachtete Phänomen der Autoracemisierung verfolgt werden: als die Lösung nach 21stündigem Stehen im diffusen Tageslichte im Polarisationsinstrument geprüft wurde, ergab sich $\alpha = +0{\cdot}95°$, wonach $[\alpha]_D$ nur noch $= +22{\cdot}8°$. Das Drehungsvermögen war also in dieser Zeit auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen Grösse zurückgegangen. Nach weitern 14 Stunden betrug $\alpha$ nur noch $0{\cdot}04°$, die Lösung war also praktisch inaktiv. Durch direktes Sonnenlicht wird dieser Vorgang ausserordentlich beschleunigt; nach dreistündiger Bestrahlung war die spezifische Drehung einer Chloroformlösung von $+52{\cdot}7°$ auf $+17{\cdot}3°$ zurückgegangen; wenige Stunden darauf war die Racemisation vollständig. Jede Chloroformlösung des aktiven Jodids ist in mindestens drei Tagen inaktiv, auch wenn sie in der Kälte, im Dunkeln und unter Abschluss von Luft aufbewahrt wird. Erwärmen beschleunigt den Vorgang der Autoracemisation natürlich ebenso, wie das Sonnenlicht.

Pope und Harvey haben schon die Annahme gemacht, dass diese merkwürdige Erscheinung auf einem Dissociationsvorgange beruhe: die Spaltung in Benzyljodid und Allylmethylanilin, die ich schon beim Schmelzen des inaktiven Jodids beobachtete[1]), würde sich dann auch in Chloroformlösung als umkehrbarer Vorgang vollziehen, entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)N.(C_7H_7)J \rightleftarrows (C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)N + C_7H_7J.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 767 (1902).

Sobald sämtliche Molekeln diese Dissociation erlitten haben, ist die Lösung inaktiv, da der Stickstoff — wenn auch nur vorübergehend — aus der fünfwertigen in die dreiwertige Form übergegangen ist, wodurch die räumliche Anordnung der Radikale um das Stickstoffatom verloren geht. Nach dem Eindampfen erhält man das Jodid in der inaktiven Modifikation, im übrigen aber unverändert zurück.

Ich habe nunmehr versucht, für diese Vorstellung einen experimentellen Anhaltspunkt durch Ermittlung der Siedepunktserhöhung einer Chloroformlösung des asymmetrischen Jodids zu finden. Ist letzteres tatsächlich gespalten, so muss die Erhöhung grösser sein, als das Molekulargewicht verlangt. Die Versuchstemperatur ist allerdings wesentlich höher, als diejenige, bei der die Autoracemisation schon beginnt; die Dissociation wird dafür aber bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels um so vollkommener sein.

Das für diese Bestimmungen erforderliche Chloroform war sorgfältig getrocknet und durch wiederholte Rektifikation mittels Dephlegmator gereinigt; er zeigte als Konstante für die molekulare Siedepunktserhöhung 3660, eine Zahl, die mit der von Ostwald ermittelten übereinstimmt. Die mit dem Salz $(C_6H_5)(C_7H_7)(C_3H_5)(CH_3)N.J$ erhaltenen Resultate[1]) sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in der $G$ die Menge des Lösungsmittels, $g$ die Menge der Substanz, $\Delta$ die beobachtete und $\delta$ die für das Mol 365 berechnete Siedepunktserhöhung sind:

| | $G$ | $g$ | $\Delta$ | $\delta$ | $\Delta - \delta$ | Scheinbares Molekulargewicht | Berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 32·32 g | 0·2942 g | 0·320° | 0·091° | 0·229° | 104·1 | |
| 2. | 32·32 | 0·4844 | 0·512 | 0·150 | 0·362 | 107·2 | 365 |
| 3. | 32·32 | 0·6095 | 0·621 | 0·189 | 0·432 | 111·1 | |

Danach ist das quartäre Ammoniumjodid in Chloroformlösung bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels weitgehend gespalten, und zwar in noch höherm Grade, als sich überhaupt voraussehen liess. Man wird annehmen dürfen, dass diese Dissociation sich bei gewöhnlicher Temperatur auf einen successiven Zerfall in Benzyljodid und Allylmethylanilin, bezw. in Allyljodid und Benzylmethylanilin beschränkt; die Spaltungsstücke würden sich dann beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder zu dem ursprünglichen asymmetrischen Jodid vereinigen[2]). Bei Anwendung von aktivem Salz muss dieser Vorgang mehr oder minder

[1]) Nach Beobachtungen von Herrn Teletow.

[2]) Tatsächlich habe ich das $\alpha$-Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid sowohl aus Benzyljodid und Allylmethylanilin als auch aus Allyljodid und Benzylmethylanilin darstellen können.

schnell — je nach Temperatur, Belichtung und Konzentration — zu vollständiger Racemisation führen. Ich gedenke diese interessante Erscheinung gelegentlich in Bezug auf ihre Abhängigkeit von den genannten Faktoren messend zu verfolgen; dabei wird sich dann auch zeigen, wie der komplizierte Zerfall des Jodids bei der Siedetemperatur des Chloroforms zu verstehen ist: die mitgeteilten Zahlen zwingen ja schon jetzt zu dem Schluss, dass ein vollkommener Zerfall in mindestens drei Bestandteile stattfindet. Wahrscheinlich wird das zunächst abgespaltene Benzyljodid weiter zersetzt. Jedenfalls wirkt das Chloroform auf hochmolekulare Ammoniumsalze, welche auch beim Erwärmen leicht dissociieren, im gleichen Sinne spaltend; diese Fähigkeit wird mit wachsender Beständigkeit einer homologen Salzreihe abnehmen. Hierauf lässt eine orientierende Bestimmung schliessen, die mit einem niedrigen Homologen des obigen Jodids ausgeführt wurde, nämlich mit dem schon erwähnten Äthyltolylallylmethylammoniumjodid, $(C_2H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_3H_5)(CH_3)N.J$. Hier war es sehr schwer, eine konstante Siedetemperatur der Lösung zu erreichen, so dass die Übereinstimmung der gewonnenen Zahlen sehr zu wünschen übrig lässt:

| | $G$ | $g$ | $\Delta$ | Scheinbares Molekulargewicht | Berechnetes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 34·61 g | 0·3953 g | 0·22° | 186·4 | 317 |
| 2. | 23·406 | 0·614 | 0·456 | 207·82 | |

Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dass der Zerfall des angewandten Salzes durch siedendes Chloroform ein wesentlich geringerer ist, als beim Benzylphenylallylmethylammoniumjodid. Da beide Salze sich indessen bei derselben Temperatur (140—142°) zersetzen, so erschien es wünschenswert, die relativen Stabilitätsunterschiede der zu Grunde liegenden Ammoniumbasen auch auf anderm Wege festzustellen, da die Kenntnis derselben für das Aktivierungsproblem von Bedeutung ist.

Zu dem Zweck griff ich auf eine schon früher[1]) von mir gemachte Beobachtung zurück, nach welcher wasserlösliche Benzylphenylallylmethylammoniumsalze durch Erwärmen ihrer kalt bereiteten Lösung hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von freier Säure und dem dem grössten Alkylrest entsprechenden Alkohol:

$$(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)N(C_7H_7)Cl + H_2O \rightarrow HCl + C_7H_7OH + (C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)N.$$

Dieser Vorgang ist leicht an der Trübung und der sauren Reaktion zu erkennen, welche die ursprünglich klare und neutrale Lösung

[1]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3563 (1899).

annimmt; einen sehr deutlichen Ausdruck findet diese Spaltung — auch ihrem ungefähren Betrage nach — durch die Veränderung des elektrischen Leitvermögens. Da diese hochmolekularen Quartärsalze durchweg weniger gut leiten, als die einfachen Ammoniumsalze (siehe die weiter unten verzeichneten Zahlen), so verrät sich die Anwesenheit von starker Säure durch ein mehr oder minder grosses Ansteigen der Leitfähigkeit. Vergleicht man auf diese Weise verschiedene analoge Salze, so wird dasjenige das beständigste sein, bei welchem die Leitfähigkeiten einer kalt bereiteten und einer gekochten Lösung den geringsten Unterschied zeigen.

Besonders geeignete Untersuchungsobjekte in dieser Richtung sind die gelegentlich der Spaltungsversuche schon erwähnten *d*-Kampfersulfonate der asymmetrischen Ammoniumbasen, denn sie sind leicht zugänglich und in kaltem Wasser spielend löslich. Zudem ist die Kampfersulfosäure eine sehr starke Säure, etwa von der Grössenordnung der Salz- oder Salpetersäure.

Es wurden daher zunächst die molekularen Leitfähigkeiten der Kampfersulfonate der folgenden drei Quartärbasen bestimmt, des Phenylbenzyl-, des *p*-Tolylbenzyl- und des *p*-Tolyläthylmethylallylammoniums[1]).

1. $(C_6H_5)(C_7H_7)(CH_3)(C_3H_5)N.C_{10}H_{14}OSO_3$. ($M$ = 470.)

Temperatur: 25°.

| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ (korr.) | 49·8 | 55·0 | 59·5 | 62·6 | 64·7 | (66·7) | $\Delta$ = 16·9 |

2. $(C_6\overset{4}{H}_4.\overset{1}{C}H_3)(C_7H_7)(CH_3)(C_3H_5).N.C_{10}H_{14}OSO_3$. ($M$ = 484.)

Temperatur: 25°.

| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ (korr.) | 36·5 | 39·6 | 42·1 | 43·9 | 45·2 | 46·4 | $\Delta$ = 9·9 |

3. $(C_6H_4.CH_3)(C_2H_5)(CH_3)(C_3H_5)N.C_{10}H_{14}OSO_3$. ($M$ = 420.)

Temperatur: 25°.

| $v$ | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ (korr.) | 38·0 | 41·0 | 43·5 | 45·5 | 47·3 | 49·5 | $\Delta$ = 11·5 |

Jede der drei Salzlösungen wurde darauf genau eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt: 1. und 2. reagierten sauer, waren stark getrübt und rochen nach bittern Mandeln, während 3. ziemlich klar geblieben war.

[1]) Vgl. hierzu die Leitfähigkeiten des Chlorammoniums bei 18° nach Vicentini:

| $v$ | 29·2 | 56·8 | 101 | 173 | 355 | 658 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 103 | 106 | 109 | 112 | 115 | 120 |

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden sofort bei 25° wiederholt, wobei sich zeigte, dass das Leitvermögen von 1. eine ausserordentliche Steigerung erfahren hatte, während dasjenige von 3. so gut wie unverändert geblieben war; die Leitfähigkeit von 2. hatte ebenfalls sehr zugenommen, aber nur halbsoviel wie bei 1.

Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

$\mu$ bei 25° (korr.)

| $v$ | Salz 1 | | Salz 2 | | Salz 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | direkt | nach dem Kochen | direkt | nach dem Kochen | direkt | nach dem Kochen |
| 32 | 49·8 | 126·7 | 36·5 | 77·9 | 38·0 | 38·0 |
| 64 | 55·0 | 136·7 | 39·6 | 82·9 | 41·0 | 42·8 |
| 128 | 59·5 | 143·7 | 42·1 | 87·0 | 43·5 | 45·4 |
| 256 | 62·6 | 149·3 | 43·9 | 89·7 | 45·5 | 47·4 |
| 512 | 64·7 | 152·8 | 45·2 | 91·9 | — | — |

Es ergibt sich hieraus zunächst, dass das Phenylbenzylsalz (1) das unbeständigste ist, trotzdem es ein geringeres Molekulargewicht besitzt, als das *p*-Tolylbenzylsalz (2); dieses Resultat harmoniert mit andern Beobachtungen[1]) über die Salze der *p*-Tolylbase und die Additionsfähigkeit der entsprechenden tertiären Amine[2]). Das Äthyl-*p*-tolylsalz (3) endlich, in welchem Benzyl durch Äthyl ersetzt ist, erweist sich als so beständig, dass es nicht merklich hydrolytisch gespalten wird. Merkwürdig ist, dass gerade dieses Salz sich bisher nicht aktivieren liess, während die labile Phenylbenzylammoniumbase die ersten Repräsentanten von optischen Isomeren auf Grund eines asymmetrischen Stickstoffatoms geliefert hat. Das negative Ergebnis der Spaltungsversuche dürfte daher, ebenso wie bei der *p*-Tolylbenzylbase, zunächst auf experimentelle Schwierigkeiten, besonders auf ungünstige Löslichkeitsverhältnisse der Kampfersulfonate zurückzuführen sein.

---

[1]) Hierüber vergl. F. Oberheide, Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Ammoniumsalze. Inaugural-Dissertation Tübingen 1903.

[2]) Die Tatsache, dass das asymmetrische *p*-Tolylammoniumsalz beständiger ist, als das entsprechende Phenylsalz, harmoniert nicht nur gut mit dem sonstigen Verhalten der Salze, sondern auch mit den Dissociationskonstanten der zu Grunde liegenden Basen, dem Anilin und dem Paratoluidin; nach Bredig (Diese Zeitschrift **13**, 322. 1894) verhält sich die Konstante des erstern zu derjenigen des letztern, wie 41 : 132. Paratoluidin ist also tatsächlich eine stärkere Base, als Anilin, und die entsprechenden sekundären und tertiären Derivate werden sich analog verhalten, daher die grössere Reaktionsfähigkeit der Alkylparatoluidine und die grössere Stabilität der quartären *p*-Tolylammoniumbasen.

Endlich sei betont, dass die Phenylbenzylmethylallylammoniumbase nur mit Hilfe des *d*-kampfersulfosauren Salzes sich aktivieren lässt; die sonst gebräuchlichen Spaltungsmethoden — fraktionierte Kristallisation der Tartrate oder Kampforate[1]) und selbst die biologischen Methoden — versagen hier vollständig. Eine Reihe von Spaltungsversuchen mit Hilfe von Mikroorganismen hat darüber keinen Zweifel gelassen: zunächst zeigte sich, dass Schimmelpilze selbst auf verdünnten Lösungen des Bromids schlecht gedeihen. Da hieran event. die Giftigkeit des Ammoniumsalzes schuld sein konnte, bat ich Herrn Prof. R. Kobert in Rostock, dasselbe auf seine pharmakologische Wirkung hin zu prüfen. Derselbe teilte mir auf Grund seiner Beobachtungen freundlichst mit, dass die gesandte Substanz, wie alle Ammoniumbasen für Frösche[2]) einigermassen giftig sei, für Warmblüter aber viel weniger. „Die Wirkung der Ammoniumbasen ist, wie auch in dem vorliegenden Falle, ein Gemisch von Herz- und Curarewirkung. Während aber einige Ammoniumbasen die Herzwirkung des Muskarins haben, welche in Reizungsstillstand besteht, ist dies bei dem Phenylbenzylmethylallylammoniumbromid nicht der Fall; es wirkt nur lähmend auf das Herz. Da keine Ammoniumbase eine ausgesprochen antiseptische Wirkung besitzt, erscheint eine solche bei dem vorliegenden Bromid ebenfalls ausgeschlossen."

Immerhin erschien es angezeigt, die Spaltungsversuche mit Mikroorganismen nur in sehr verdünnter Lösung und unter zeitweiliger Zugabe von sterilisierter Nährlösung vorzunehmen; zur Anwendung gelangten — stets mit negativem Erfolg — Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Aspargillus fumigatus und Saccharomyces ellipsoideus[3]).

Ein deutliches Wachstum zeigte aber nur Penicillium gl., und zwar nur in sehr starker Verdünnung (ca. 3—6 pro mille). Aus einer Reihe von Versuchen sei der folgende herausgegriffen:

2 g „α-Bromid" werden in ca. 450 ccm sterilisiertem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen verdünnter Essigsäure[4]) gelöst und mit 350 ccm Nährlösung (0·2 g $MgSO_4$, 0·3 g $K_2HPO_4$, 0·5 g $(NH_4)_2SO_4$ auf 1 Liter

---

[1]) Die primären weinsauren und kampfersauren Salze sind sehr hygroskopisch und kristallisieren nicht.

[2]) Nach Dr. O. Weiss in Königsberg werden zweiprozentige Lösungen des Ammoniumbromids von Fröschen noch gut vertragen.

[3]) Sämtliche Mikroorganismen wurden in vorzüglichen Reinkulturen vom Králschen bakteriologischen Institut in Prag bezogen und in starken Sätzen, die auf Würzegelatine oder auf Kartoffeln gezogen waren, zur Verwendung gebracht.

[4]) Dieselbe soll verhindern, dass die Kultur alkalisch wird.

sterilisiertes Wasser) versetzt. Dazu gibt man einen kräftigen Satz von Penicillium gl.; nach 5—6 Tagen beginnen neue Wucherungen, die das Flüssigkeitsniveau nach einiger Zeit mit einem äusserst feinen, teilweise unterbrochenen Teppich[1]) überziehen; dann aber hört jegliches Wachstum auf, und selbst nach 5—6wöchentlichem Stehen ist, abgesehen von einer Trübung, keine Veränderung zu bemerken. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels unter stark vermindertem Druck bei 50° erhält man einen schmutzigen, teilweise kristallinischen Rückstand, welcher in siedendem Alkohol aufgenommen und mit Blutkohle entfärbt wird: die filtrierte alkoholische Lösung erwies sich im 2 *dm*-Rohr als inaktiv. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das unveränderte Bromid mit allen Eigenschaften wieder gewonnen.

Dies Ergebnis deckt sich mit demjenigen von Marckwald und von Droste-Hüllshoff[2]), welche das reine Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid durch Pilzkulturen, entgegen den Angaben von Le Bel, nicht aktivieren konnten.

### Schluss.

Die prinzipielle Analogie zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und Stickstoff in Bezug auf die optische Drehung ist zwar als wichtige Erweiterung der van't Hoff-Le Belschen Lehre gesichert; die bisherigen Erfahrungen legen aber die Vermutung nahe, dass diese Analogie eine ebenso unvollständige ist, wie für die inaktiven Isomeren der beiden Elementgruppen. Selbst wenn die Aktivierung aller Verbindungen, die ein asymmetrisches Stickstoffatom enthalten, mit Hilfe besonderer Kunstgriffe gelungen sein sollte, bleibt die Unbeständigkeit und die Neigung der aktiven Formen zur Autoracemisation bestehen. Diese Eigenschaften sind auf den relativ leichten Übergang aus der fünfwertigen in die dreiwertige Form des Stickstoffs zurückzuführen, wodurch die räumliche Asymmetrie zerstört wird. Im Unterschied zu den aktiven Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs sind diejenigen des Stickstoffs — als Ammoniumsalze — stets Elektrolyte und liefern daher in wässriger Lösung optisch-aktive Ionen. Der Komplex der letztern — in dem bisher erkannten Fall das Radikal $(C_6H_5)(C_7H_7)(CH_3)(C_3H_5)N$ — kann als Zentrum der Aktivität betrachtet

[1]) Zufolge einer gütigen Privatmitteilung des Herrn J. A. Le Bel hat derselbe auf Lösungen von Amylpropyläthylmethylammoniumsalzen ganz ähnliche Erfahrungen gemacht: entweder es wächst gar nichts, oder der Pilz bildet einen dünnen Teppich und verzehrt nur den Nährzusatz oder die Essigsäure (Verschwinden der sauren Reaktion), ohne eine Spaltung des asymmetrischen Salzes zu bewirken.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 (1899).

werden; die Annahme einer tetraedrischen Anordnung der vier unter sich verschiedenen Radikale um das Stickstoffatom ist daher nicht von der Hand zu weisen.

Ich werde nunmehr die Aktivierungsversuche mit Ammoniumsalzen[1]), die zwei asymmetrische Stickstoffatome enthalten, fortsetzen, um zu sehen, ob dieselben dem Typus der Traubensäure oder demjenigen der Mesoweinsäure entsprechen.

Der grössere Teil, der in den obigen Zeilen mitgeteilten Messungen und Versuche wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium des polytechnischen Instituts zu Riga ausgeführt, und ich ergreife gern die Gelegenheit, dem Leiter desselben, Herrn Professor Walden, sowie dessen Assistenten, den Herren v. Zawidzki und Teletow für die gewährte Gastfreundschaft und für das stets bewiesene Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

[1]) Vergl. E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1158 (1903).

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium im April 1903

# Referate.

**36. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. VI. Die Induktionsperiode** von J. W. Mellor (Journ. Chem. Soc. 81, 1292—1301. 1902). Bekanntlich ist von verschiedenen Forschern die „Induktionsperiode" bei der Belichtung von einem Gemisch von Chlor und Wasserstoff auf die Bildung einer intermediären Verbindung, $Cl_2O$, bezw. $HOCl$, zurückgeführt worden. Der Verf. zeigt, dass wenn die Existenz einer intermediären Verbindung $X$ angenommen wird, die Induktionsperiode dann eine notwendige Folge des Massenwirkungsgesetzes ist. Es seien $x$, $y$, $z$ die resp. Mengen von $Cl$, $X$, $HCl$ im System zur Zeit $t$; dann ist $dy/dt = -dx/dt - dz/dt$. Aber die Bildungsgeschwindigkeit von $HCl$ wird am grössten sein, wenn die $X$-Menge im System ein Maximum ist. Dann ist $dy/dt = 0$, und folglich $-dx/dt = dz/dt$. Die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs wird deshalb von dem Anfang der Reaktion an ($y = 0$), bis $y$ sein Maximum erreicht, allmählich zunehmen. Wenn nun eine intermediäre Verbindung tatsächlich gebildet wird, so will der Verf. $Cl_2O$, bezw. $HOCl$ als eine solche nicht annehmen, denn die Anwesenheit dieser Verbindungen übt nach den Versuchen des Verf. keinen Einfluss auf die Induktionszeit aus; auch aus andern Gründen ist die Annahme der intermediären Bildung obiger Verbindungen zu verwerfen.

Vielmehr ist anzunehmen, dass, wenn eine intermediäre Verbindung an der Reaktion zwischen feuchtem Chlor und Wasserstoff teilnimmt, die wahrscheinlichste „Verbindung" dann $xCl_2$, $yH_2O$, $zH_2$, wo $x$, $y$, $z$ ganze Zahlen sind, enthalten werde. *Alex. Findlay.*

---

**37. Die Absorption der Röntgenstrahlen durch wässrige Lösungen** von R. K. Mc Clung und D. Mc Intosh (Phil. Mag. (6) **3**, 68—79. 1902). Die Verff. finden, dass das Absorptionsvermögen von Lösungen verschiedener Salze für die Röntgenstrahlen mit der Konzentration zunimmt, und zwar anscheinend in einem logarithmischen Verhältnis. Das Absorptionsvermögen ist ferner eine Funktion des Kations und des Anions, und eine Zunahme des Atomgewichts wird mit wenigen Ausnahmen von einer Zunahme des Absorptionsvermögens begleitet. Bei den Chloriden und Sulfaten ist die Reihenfolge der Absorptionsvermögen die folgende: Chloride: $\widetilde{Na}$, $\widetilde{Mg}$, $\widetilde{Ca}$, $\widetilde{K}$, $\widetilde{NH_4}$, $H$, $Mn$, $Cu$, $Zn$, $Ba$, $Sr$, $Cd$, $Hg$, $Pt$. Sulfate: $\widetilde{NH_4}$, $\widetilde{Mg}$, $\widetilde{Na}$, $H$, $K$, $Mn$, $Cu$, $Zn$, $Cd$. Für die Anionen ist folgende Reihenfolge gefunden worden: $\widetilde{SO_4}$, $\widetilde{NO_3}$, $Cl$, $\widetilde{J}$, $\widetilde{Br}$. Die Bredigschen kolloidalen Lösungen von Blei, Quecksilber und Silber scheinen mit Ausnahme von Quecksilber ein von dem des Wassers sehr wenig verschiedenes Absorptionsvermögen zu besitzen. *Alex. Findlay.*

---

**38. Die Dampfdrucke des Kohlendioxyds und des Äthans** von J. P. Kuenen und W. G. Robson (Phil. Mag. (6) **3**, 149—158. 1902). Da die von

andern Forschern erhaltenen Werte des Dampfdruckes obiger Stoffe unter einander Abweichungen zeigen, haben die Verff. das Studium desselben aufgenommen und namentlich die Dampfdrucke des flüssigen, zwischen 0° und —63·13° und die des festen Kohlendioxyds zwischen —57·86° und —78·34° sorgfältig bestimmt, wobei sie die Temperaturen mittels eines Platinthermometers gemessen haben.

Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte wieder.

| Kohlendioxyd | | | Äthan | |
|---|---|---|---|---|
| t | Druck in *m Hg* | | *t* | Druck in *m Hg* |
| | flüssig | fest | | |
| 0° | 26·1 | — | 0° | 17·9 |
| —10 | 19·8 | — | —10 | 13·8 |
| —20 | 14·7 | — | —20 | 10·7 |
| —30 | 10·6 | — | —30 | 7·98 |
| —40 | 7·46 | — | —40 | 5·93 |
| —50 | 5·02 | — | —50 | 4·26 |
| —60 | 3·27 | 3·02 | —60 | 2·88 |
| —70 | — | 1·43 | —70 | 1·96 |
| —78·32 | — | 0·76 | —75 | 1·60 |

Beim Kohlendioxyd liegt der Tripelpunkt fest-flüssig-dampfförmig bei —56·2° und 5·10 Atm. Das flüssige Kohlendioxyd ist bis zu 7° unter dem Tripelpunkt unterkühlt worden. *Alex. Findlay.*

---

**39. Die thermischen Eigenschaften des Kohlendioxyds und des Äthans** von J. P. Kuenen und W. G. Robson (Phil. Mag. (6) **3**, 622—630. 1902). Die Verff. benutzten die von ihnen (siehe das vorhergehende Referat) und andern Forschern erhaltenen Daten, um die thermischen Eigenschaften des Kohlendioxyds auf allgemeinerer Grundlage zu diskutieren. Das Kohlendioxyd zeigt sich insofern normal, als es dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorcht. Von dem Gesetz der geraden Mittellinie aber weicht es in dem Sinne ab, dass diese Linie nicht gerade, sondern ein wenig konvex gegen die Temperaturachse verläuft, was übrigens mit den von Young bei andern Substanzen erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Die Verff. haben das Volumen des gesättigten Dampfes unterhalb 0° gemessen und aus den erhaltenen Werten (unter Heranziehung von schon bekannten Daten) die latente Verdampfungswärme berechnet. Dieselbe steigt zwischen 8·9° und —65·7° von 48·8 bis 95·3 Kal. zuerst rasch, dann langsamer und dann wieder bei sehr niedrigen Temperaturen ziemlich rasch an. Bei dem Tripelpunkt beträgt die latente Verdampfungswärme 86·1 Kal., und die Schmelzwärme ist zu 43·8, die Sublimationswärme zu 129·9 Kalorien gefunden worden. Als den Wert von $dp/dt$ berechnen die Verff. 47·9 Atm., der dem von Tammann experimentell gefundenen (50 Atm.) ziemlich nahe kommt.

Das Äthan zeigt einige Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände, doch ist es möglich, dass diese auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückzuführen sind. Die verschiedenen Grössen sind nicht mit derselben Genauigkeit und Vollständigkeit wie bei dem Kohlendioxyd bestimmt worden, doch scheint die latente Verdampfungswärme des Äthans im ganzen denselben Gesetzen zu gehorchen wie die des Kohlendioxyds. *Alex. Findlay.*

---

**40. Die Kondensation von Dämpfen organischer Flüssigkeiten in Gegenwart von staubfreier Luft** von F. G. Donnan (Phil. Mag. (6) **3**, 305—310. 1902). Die Versuche von Wilson machen es sehr wahrscheinlich, dass die Kondensation von Wasserdampf in staubfreier Luft an elektrischen „Keimen" irgend welcher Art stattfindet. Der Verfasser hat ähnliche Versuche an organischen nicht oder nur schwach ionisierenden Flüssigkeiten angestellt, aus welchen er den Schluss zieht, dass bei nicht ionisierenden Flüssigkeiten die Kondensation mit grösserer Schwierigkeit stattfindet, als bei Flüssigkeiten, die eine ionisierende Kraft besitzen. Eine Abweichung von dieser Regel wurde bei Schwefelkohlenstoff gefunden, da bei letzterm die Kondensation durch eine sehr geringe adiabatische Ausdehnung hervorgebracht wird. Dieses abweichende Verhalten ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die durch das Licht bewirkte chemische Veränderung des Schwefelkohlenstoffs von der Entstehung freier Elektronen begleitet ist. *Alex. Findlay.*

---

**41. Die Veränderung der molaren Leitfähigkeit und der Fluidität von Chlornatriumlösungen** von T. R. Lyle und R. Hosking (Phil. Mag. (6) **3**, 487—498. 1902). Die Verfasser haben die molare Leitfähigkeit und die Fluidität (den reziproken Wert der Viskosität) von 0·1-, 0·2-, 0·5-, 1·0-, 2·0- u. 4·0-molaren Chlornatriumlösungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100° gemessen. Die Fluidität-Konzentrationsisothermen verlaufen fast geradlinig, und das Verhältnis der molaren Leitfähigkeit zu der Fluidität bei konstanter Konzentration nimmt mit der Temperaturzunahme linear ab. Folgende Tabelle enthält einige der von den Verff. erhaltenen Resultate über den Dissociationsgrad von Chlornatriumlösungen von konstanter Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur | Dissociationsgrad | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $n = 0{\cdot}1$ | $n = 0{\cdot}5$ | $n = 1{\cdot}0$ | $n = 4{\cdot}0$ |
| 0° | 0·897 | 0·763 | 0·723 | 0·493 |
| 20 | 0·879 | 0·752 | 0·689 | 0·451 |
| 40 | 0·876 | 0·744 | 0·674 | 0·444 |
| 60 | 0·879 | 0·729 | 0·669 | 0·437 |
| 80 | 0·889 | 0·725 | 0·671 | 0·429 |
| 100 | 0·893 | 0·723 | 0·650 | 0·414 |

*Alex. Findlay.*

---

**42. Die Zersetzung des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken** von D. L. Chapman und F. A. Lidbury (Journ. Chem. Soc. **81**, 1301—1310. 1902). Durch den elektrischen Funken wird nicht nur der Wasserdampf in seine Bestandteile zerlegt, sondern es findet auch eine partielle Trennung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in der Weise statt, dass der letztere sich vorwiegend an den Elektroden sammelt, während der erstere sich grösstenteils in der Mitte vorfindet. Ferner braucht die Zersetzung des Wasserdampfes nicht als ein einfacher elektrolytischer Vorgang aufgefasst zu werden, denn die durch den Funken freigesetzte Menge Wasserstoff kann fünf- oder sechsmal grösser sein als die in einem eingeschalteten Voltameter ausgeschiedene und variiert je nach der Stellung der Röhre, durch welche der Dampf eingeleitet wird. *Alex. Findlay.*

---

**43. Beobachtungen über die Phänomene und die Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem Kupriacetat** von A. Angel und A. V. Harcourt (Journ. Chem. Soc. 81, 1385—1402. 1902). Die von vielen Forschern beobachtete Zersetzung des normalen Kupriacetats ist von den Verff. einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Das kristallisierte Kupriacetat wurde in einem Ölbade bei etwa 230° erhitzt, wobei gasförmige, flüssige und feste Zersetzungsprodukte gebildet wurden.

Die entwickelten Gase, deren Gesamtmenge etwa 10% des angewandten Salzes betrug, bestanden aus Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, im Verhältnis $4CO_2 : CO$. Der flüssige Teil bestand aus Wasser (etwa 7·5%), Essigsäure (46%), und einer Spur von Aceton. An kältern Teilen des Gefässes setzte sich ein weisses Sublimat von Kuproacetat (etwa 3%) ab. Während des Erhitzens erschien auf der Gefässwand ein Kupferspiegel, der von der Zersetzung des Kuproacetats herrührte. Der Rückstand, dessen Menge mehr als 30% des angewandten Salzes betrug, bestand aus einem Gemisch von Kupfer und einer schwarzen Substanz, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{11}H_4O_4$ dargestellt werden kann. *Alex. Findlay.*

---

**44. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen.** I. Teil. **Diazoverbindungen der Benzolreihe.** II. Teil. **Diazoverbindungen der Naphtalinreihe.** III. Teil. **Der Temperaturkoeffizient** von J. C. Cain und Fr. Nicoll (Journ. Chem. Soc. 81, 1412—1441. 1902). Die Verff. haben die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen verschiedener Basen gemessen und finden, dass dieselbe bis auf einige Ausnahmen durch die Formel einer monomolekularen Reaktion ausgedrückt werden kann. Ihre Resultate stimmen mit denen von Hantzsch überein, weichen aber in mancher Beziehung von den von Hausser und Müller erhaltenen ab. Die angebliche verlangsamende Wirkung des gebildeten Phenols können die Verff. nicht bestätigen. Die Ausnahmefälle sind Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazoditolylchlorid, Tetrazo-*o*-dimethoxydiphenylchlorid.

Die Einführung der Methylgruppe in die *o*- oder *m*-Stellung vermindert, in die *p*-Stellung aber vergrössert die Beständigkeit des Diazosalzes. Die Beständigkeit wird auch in hohem Grade durch die Einführung der $SO_2OH$-, bezw. $NO_2$-Gruppe erhöht. Im Falle der Diazonitrobenzolsalze ist die *o*-Verbindung am meisten, die *p*-Verbindung am wenigsten beständig. Folgende Tabelle enthält die Werte der Reaktionskonstanten für die Diazoverbindungen von acht verschiedenen Basen.

| *t* | Diazosalze von | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anilin | Toluidin | | | Sulfanilsäure | Nitranilin | | |
| | | *o*- | *m*- | *p*- | | *o*- | *m*- | *p*- |
| 20° | 0·00072 | 0·00187 | 0·00208 | — | — | — | — | — |
| 30 | 0·00295 | 0·00706 | 0·00696[1]) | 0·000209 | — | — | — | — |
| 40 | 0·00877 | 0·0238 | 0·0257 | 0·000999 | — | — | — | — |
| 50 | 0·0298 | 0·1027 | — | 0·00358 | — | — | — | — |
| 60 | 0·109 | — | — | 0·012 | 0·00633 | — | — | — |
| 70 | — | — | — | 0·0461 | — | — | — | — |
| 80 | — | — | — | — | 0·0709 | — | 0·00314 | 0·00736 |
| 90 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 100 | — | — | — | — | — | 0·00555 | 0·0325 | — |

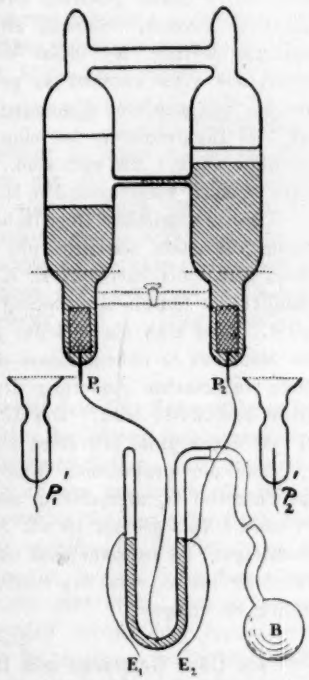
[1]) Diese Zahl scheint etwas zu klein zu sein.

Bei den Verbindungen der Naphtalinreihe verlief die Zersetzung ebenfalls monomolekular; wegen der Bildung von Azoverbindungen nahm aber die Konstante nach einer Periode rasch ab. Die Diazoverbindungen dieser Reihe sind 5- bis 65mal so beständig als das Diazobenzolchlorid. Durch die Einführung der $SO_2OH$-Gruppe wird die Beständigkeit noch erhöht.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass einer Temperaturzunahme von 10° eine Verdreifachung bis Vervierfachung der Konstanten entspricht. Aus ihren Resultaten haben die Verff. den Wert von $A$ in der Arrheniusschen Gleichung $C_{t_1} = C_{t_0}\, e^{A(T_1 - T_0) : T_1 T_0}$ für mehrere Diazosalze berechnet. *Alex. Findlay.*

---

**45. Ein transportables Kapillarelektrometer** von S. W. J. Smith (Phil. Mag. [5] 5, 398—444. 1903). Diese Modifikation des Kapillarelektrometers hat die in der beistehenden Figur abgebildete Form. Wie ersichtlich, besteht das Instrument aus zwei durch eine horizontale oder geneigte (bezw. vertikale) Kapillare verbundenen Röhren, die mit Quecksilber und Schwefelsäure von ungefähr maximaler Leitfähigkeit in der gezeichneten Weise beschickt sind. Um das Verdunsten der Schwefelsäurelösung zu verhindern, werden die Elektrometerröhren oben zugeschmolzen, und wenn es gewünscht wird, kann der Apparat auch evakuiert werden. Um die freie Bewegung der Flüssigkeiten nicht zu hindern, werden die beiden Schenkel durch ein engeres Zwischenrohr verbunden. Durch eine passende Verteilung des Quecksilbers und der Schwefelsäure in den beiden Schenkeln kann der Apparat mit einer horizontalen oder beliebig geneigt gestellten Kapillare gebraucht werden; je grösser die Neigung der Kapillare, desto länger müssen die Schenkel im Vergleich mit der Kapillare gemacht werden.




Die Verteilung des Quecksilbers zwischen den beiden Schenkeln des Apparates lässt sich am einfachsten mittels einer mit einem Hahn versehenen Verbindungsröhre (punktiert gezeichnet) verändern. Obwohl für die Praxis sehr bequem, ist aber diese Einrichtung nicht unentbehrlich.

Um das Benetzen der Elektrodendrähte durch die Säurelösung, falls der Apparat umgestürzt werden sollte, zu verhindern, werden die untern Enden der Schenkel wie in der Figur $P'_1$ und $P'_2$ ausgezogen und verengt. Werden aber amalgamierte Platinbleche als Elektroden benutzt, so kann diese Vorsichtsmassregel unterbleiben. Auch wenn das amalgamierte Blech durch Säure benetzt wird, so wird dadurch nach dem Aufrechtstellen des Apparates bloss eine kurzdauernde Wanderung des Nullpunktes verursacht werden.

Statt des gewöhnlichen Tasterschlüssels, der verschiedene Nachteile (Verschiebung des Meniskus durch Erschütterung, thermoelektrische Effekte u. a.) hat,

gebraucht der Verf. einen pneumatischen Quecksilberschlüssel. Letzterer besteht aus einem mit Quecksilber beschickten U-Rohr, von welchem ein Schenkel mit einer Druckkugel in Verbindung steht. Die Elektroden werden durch eingeschmolzene Platindrähte in der gezeichneten Weise mit dem Schlüssel verbunden. Durch Druck auf die Kugel wird das Quecksilber in Kontakt mit dem Drahte $E_1$ gebracht, und auf diese Weise werden die Elektroden des Elektrometers mit dem unbekannten Potential in Verbindung gesetzt. Ein solcher Schlüssel hat für den gegenwärtigen Zweck den besondern Vorteil, dass er an demselben Gestell wie der übrige Apparat befestigt werden kann, da die beim Kontaktmachen stattfindenden Druckänderungen sehr klein sind und der Quecksilbermeniskus in der Kapillare durch Erschütterung nicht gestört wird.

Nach demselben Prinzip lässt sich auch ein Kommutator herstellen und mit dem Quecksilberschlüssel in Verbindung bringen. Mittels dieser Einrichtung kann durch einen gewissen Druck auf die Druckkugel zuerst der Stromkreis geschlossen werden, während ein stärkerer Druck die Umkehrung der Stromrichtung bewirkt. Auf diese Weise bekommt man einen Ausschlag im Elektrometer, der etwa zweimal so gross ist als dem Potentialunterschiede $E_1E_2$ entspricht, was also eine Erhöhung der Empfindlichkeit bedeutet. Die Empfindlichkeit des Elektrometers ist eine solche, dass, wenn die Schenkel 1 cm und die Kapillare etwa 1 mm weit sind, ein Potentialunterschied von 0·0001 Volt mit Hilfe eines 100fach vergrössernden Mikroskops noch wahrgenommen werden kann.

Die „natürliche" Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und der Säurelösung die etwa 300 Ergs pro qcm beträgt, ändert sich um einen 10000. Teil durch eine polarisierende E. K. von 0·0001 Volt. Obwohl theoretisch die Empfindlichkeit durch Anwendung einer engern Kapillarröhre gesteigert werden sollte, findet man dies bei der praktischen Handhabung nicht, da die Bewegung des Meniskus in hohem Masse durch das Anhängen des Quecksilbers und die dadurch verursachte Änderung des Winkels zwischen dem Glas und dem Quecksilber beeinflusst wird. Die Empfindlichkeit des Instrumentes für kleine E. K. ist fast ebensogross mit einer 1 mm weiten als mit einer viel engern Kapillare.

Bei der praktischen Manipulation ist es ratsam, es so einzurichten, dass das Potential $E_1$ niemals um mehr als ein paar Zehntel Volt weniger oder mehr als etwa 1 Volt grösser ist als $E_2$. Wenn die Potentialunterschiede diese Grenzen übersteigen, ist es manchmal nötig, etwas Quecksilber durch die Kapillare durchtreten zu lassen, um das Instrument wieder in den besten Zustand für den Gebrauch zu bringen. *Alex. Findlay.*

---

**46. Über Gemische mit Dampfdruckmaximum oder -minimum** von J. P. Kuenen und W. G. Robson (Phil. Mag. [6] 4, 116—132. 1902). Im Anschluss an ihre frühern Arbeiten (28, 342) haben die Verff. Gemische von Propylalkohol und Wasser, Aceton und Chloroform, Kohlendioxyd und Äthan untersucht, um weitere experimentelle Belege für das von der Theorie geforderte Verhalten, dass ein Gemisch mit einem Maximum, bezw. Minimum des Dampfdruckes ein Minimum, bezw. Maximum der kritischen Temperatur aufweist, zu erhalten. Das Gemisch von 75% Propylalkohol und 25% Wasser hat bei seinem Siedepunkt ein Dampfdruckmaximum, und dieses Maximum bleibt noch bis zum kritischen Punkt bestehen. Es wurde aber kein Minimum der kritischen Temperatur gefunden. Dieses anormale Verhalten führen die Verff. auf den hohen Associationsgrad des

Wassers zurück. Bei dem Gemisch von Aceton und Chloroform ist das bei niedrigern Temperaturen auftretende Dampfdruckminimum bei der kritischen Temperatur verschwunden, und die kritische Temperatur weist kein Maximum auf, was vielleicht auf eine gegenseitige Association hindeutet. Gemische von Kohlendioxyd und Äthan, bei denen ein Minimum der kritischen Temperatur aufgefunden worden ist, wurden auch bei niedrigen Temperaturen untersucht, wobei sich herausstellte, dass das Gemisch von 45% Äthan ein Dampfdruckmaximum hat, wie es auch die Theorie verlangt. Eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten fand nicht statt. Die Dampfdrucke verschiedener Gemische von Kohlendioxyd und Äthan sind auch bei Temperaturen unterhalb 0° bestimmt worden, und an der Hand der erhaltenen Kurven werden die Kondensationsphänomene und andere Eigenschaften der Gemische theoretisch erörtert. *Alex. Findlay.*

---

**47. Asymmetrische optisch-aktive Seleniumverbindungen und die Hexavalenz von Selenium und Schwefel. d- und l-Phenylmethylselenetinsalze** von W. J. Pope und A. Neville (Journ. Chem. Soc. **81**, 1552—1563. 1902). Aus Phenylmethylselenid haben die Verff. Phenylmethylselenitinbromid $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!Se\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ CH_2.COOH \end{matrix}$ dargestellt und mittels Silber-*d*-bromkampfersulfonat in seine optischen Antipoden gespalten. Das *d*-Phenylmethylselenitinion hat die molekulare Rotation $[M]_D = 60{\cdot}8°$. Das Platinichloriddoppelsalz hat eine Drehung $[M]_D = 54—55°$. Versucht man, das aktive Quecksilberjodidsalz darzustellen, so erhält man ein inaktives Produkt. Dasselbe gilt auch für die analoge aktive Schwefelverbindung. Die Verff. glauben, dass in den Merkuriverbindungen der Sulfonium- und Seleoniumbasen der Schwefel und das Selenium sechswertig sind. *Alex. Findlay.*

---

**48. Untersuchungen über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren** von G. Adolph (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 581. 1901). Bei diesem technischen Verfahren der Alkalielektrolyse taucht ein glockenförmiges Gefäss, dass die Anode enthält, in ein weiteres Standglas, während die Kathoden am Rande der Glocke sich befinden. Zwei Momente bewirken hier die erstrebte Trennung der Kathoden- von der Anodenflüssigkeit: die Unterschiede im spezifischen Gewicht und die Ausbildung einer neutralen Flüssigkeitszone zwischen beiden. Die Entstehung dieser letztern hängt von der Natur der Anode ab; gibt diese, wie es bei der Kohlenanode der Fall ist, zur Bildung von Sauerstoff neben Chlor Anlass, entstehen somit in der Anodenflüssigkeit *H*-Ionen, so fangen diese bei ihrer Wanderung zur Kathode die zur Anode gehenden Hydroxylionen ab und geben so zum Entstehen der trennenden neutralen Flüssigkeitsschicht Anlass. Man hat in den *H*-Ionen gewissermassen ein „chemisches Diaphragma" gegen die Kathodenflüssigkeit. Verf. erörtert weiter den Vorteil flacher Glocken gegenüber hohen, die Möglichkeit, die Spannung zu erniedrigen, durch Anwendung eines die Glocke dicht umgebenden Drahtes als Kathode und die Nachteile höherer Temperatur. *H. Freundlich.*

---

**49. Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel** von E. H. Riesenfeld (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 645. 1901). Tritt

ein Strom durch die Grenzfläche zweier Lösungsmittel, an der ein Salz im Verteilungsgleichgewicht sich befindet, so beobachtet man je nach den relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in beiden Lösungsmitteln eine Konzentrationsvermehrung, bez. -verminderung an der Grenzfläche gleich der Differenz der Überführungszahlen. Wendet man die Ficksche Diffusionsgleichung an, so ergibt sich, dass die Konzentrationsänderung an der Grenzfläche proportional der Quadratwurzel aus der Zeit erfolgt, und dass die von der Grenzfläche nach beiden Seiten wegdiffundierenden Mengen $m_1$, $m_2$ von der Zeit unabhängig sind und der Formel $\frac{m_1}{m_2} = k\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gehorchen (wo $k$ der Verteilungs-, $D_1$, $D_2$ die Diffusionskoeffizienten in beiden Lösungsmitteln sind). Schliesslich lässt sich aus der Konzentrationsänderung an der einen Elektrode die Überführungszahl im zweiten Lösungsmittel berechnen; so ergab sich bei einer Lösung von *KJ* in Phenol für das Kaliumion der Wert 0·81. *H. Freundlich.*

---

**50. Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen** von A. Chilesotti (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 768. 1901). Verf. untersucht das von der Firma Boehringer und Söhne (D. R. P. 116942 und 117007), sowie von Elbs und Silbermann (Zeitschr. f. Elektrochem **7**, 589) angegebene Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen. Bei der Elektrolyse enthielt der Anodenraum eine ca. normale Lösung von $H_2SO_4$, während der durch eine Tonwand getrennte Kathodenraum mit einer Emulsion des Nitrokörpers in schwachsaurem Wasser (0·7—0·8 normale Lösung) erfüllt war; als Kathode diente ein Nickeldrahtnetz. Bei Gegenwart von Zinn-, Kupfer-, Eisenoxyd- (auch Quecksilberoxyd- und Chromoxyd-)Salzen und einer Stromdichte von 10—12 Ampère/qdm gelang die Reduktion zum Amin mit fast theoretischer Ausbeute. Die Einwirkung der Metallsalze wird dadurch erklärt, dass die Nitroverbindung primär zur betreffenden Hydroxylaminverbindung reduziert wird und diese sekundär mit den an der Kathode reduzierten Metallen (bez. den niedern Oxydationsstufen der Ionen) unter Bildung des Amins und Rückbildung der Metallionen (bez. ihrer höhern Oxydationsstufe) reagiert. Zur Stütze dieser Anschauung wird angeführt: a. dass, nachdem alles Metallion aus der Lösung entfernt ist, und nach der völligen Reduktion des Nitrokörpers zum Amin bei weiterm Zusatz des Nitrokörpers sich wieder Metallion in Lösung findet; b. dass die Hydroxylaminverbindung rascher mit *Cu*, *Sn* unter Bildung des Amins reagiert, als wie die Nitroverbindung oder irgend eine andere Zwischenstufe (Nitrosoverbindung).

*H. Freundlich.*

---

**51. Über das elektrochemische Verhalten des Acetylens** von A. Coehn (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 681, 1901). „Die elektrolytische Oxydation des Acetylens innerhalb der durch die Messungen des Entladungspotentials bestimmten Spannungsgebiete ergibt in alkalischer Lösung quantitativ Ameisensäure, in schwefelsaurer Lösung quantitativ Essigsäure." Das Auftreten der letztern und die Unregelmässigkeit der Depolarisationserscheinungen in schwefelsauren Lösungen erklärt sich daraus, dass in diesen Acetylen zuerst durch Wasseraufnahme in Aldehyd übergeht, und dieser elektrolytisch weiter oxydiert wird. In Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren trat Depolarisation erst bei Gegenwart von Halogenüberträgern ein. *H. Freundlich.*

---

# Gips und Anhydrit.

Von

**J. H. van 't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert und G. Just.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

Im Nachstehenden sind die Arbeiten zusammengefasst[1]), die wesentlich darauf abzielten, die Verhältnisse, unter denen sich der natürliche Anhydrit bildet, kennen zu lernen, die sich jedoch aus verschiedenen Gründen allmählich zu einem ziemlich umfassenden Studium von Gips und dessen Verwandlungen ausdehnten, unter Heranziehung der beiden technisch wichtigen Gipsformen, Stuck- und Estrichgips. Der allmählich ansteigenden Schwierigkeit der Aufgabe entsprechend, teilte sich die Untersuchung in vier Abschnitte, die resp. den Calciumsulfathalbhydrat und Stuckgips, den löslichen Anhydrit, den natürlichen Anhydrit und totgebrannten Gips, schliesslich den Estrichgips zum Gegenstand hatten. Das so gesammelte Material ist hier, mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit, in etwas abgeänderter Form wiedergegeben.

## A. Das Calciumsulfathalbhydrat und der Stuckgips.

Das Hydrat des Calciumsulfats, das in der später folgenden Zusammenstellung wegen der Formel $(CaSO_4)_2H_2O$ oder $CaSO_4.{}^1/_2H_2O$ als Halbhydrat bezeichnet werden wird, wurde von Johnston[2]) als rhombisch kristallisierter Absatz vom spez. Gew. 2·753—2·761[3]) in einem mit zwei Atmosphären (entsprechend 121°) arbeitenden Dampfkessel entdeckt. Hoppe-Seyler[4]) stellte dasselbe entsprechend durch Erhitzen von Gips mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 140—160° dar und fand, dass diese Verwandlung unter Einfluss einer Kochsalzlösung schon bei

[1]) Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akademie der Wissensch. 1900, 559; 1901, 570 und 1140; 1903, 249.

[2]) Phil. Mag. 1838. Eine Zusammenstellung der Literatur über Gips und dessen wasserärmern Formen gab Vater, Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akademie der Wissensch. 1900, 269.

[3]) Johnson, Americ. Journ. of Science and Arts (2) **5**, 112 (1848) fand 2·69.

[4]) Pogg. Ann. **127**, 161 (1866).

125—130° erfolgt, was ältere Andeutungen von Rose[1]) bestätigten. Le Chatelier[2]) hob hervor, dass der Stuckgips des Handels in seiner Zusammensetzung dem Halbhydrat entspricht und dessen Darstellung beim sogen. Gipskochen auf einer bei 128° liegenden Umwandlungstemperatur von Gips in Halbhydrat beruht. Marignac[3]) und Erlenmeyer[4]) wiesen dann auf die verhältnismässig grosse Löslichkeit dieses Halbhydrats hin (0·9 und 1·2 % $CaSO_4$), welche die des Gipses (0·205 % bei 18°) um das Mehrfache übertrifft, und Le Chatelier bringt damit die Erscheinung des Abhärtens in Verbindung, indem sich dabei zunächst eine an Gips übersättigte Lösung des Halbhydrats bildet, woraus sich dann ersterer abscheidet.

Um die Verhältnisse, unter denen die gegenseitige Umwandlung von Gips und Halbhydrat vor sich geht, allseitig überblicken zu können, haben wir die Maximaltension des Kristallwassers im Gleichgewicht:

$$2\,CaSO_4.2\,H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2.H_2O + H_2O_{\text{Dampf}}$$

bestimmt und in erster Linie die Darstellung eines wohlausgebildeten Halbhydrats verfolgt.

Anschliessend an die Methode von Hoppe-Seyler, Behandlung von natürlichem Gips mit Kochsalzlösung im zugeschmolzenen Rohr, wurde gefunden, dass schon einfaches Sieden mit einer halbgesättigten Kochsalzlösung den präzipitierten Gips alsbald in Halbhydrat verwandelt, das sich kristallinisch zu Boden setzt und mikroskopisch leicht erkennbar ist. Da jedoch beim Abkühlen eine Rückverwandlung in Gips stattfinden kann, und das Entfernen des Kochsalzes durch Alkohol in geeigneter Verdünnung einige Vorsicht verlangt, wurde Salpetersäure als wasserentziehendes Mittel vorgezogen und z. B. 50 ccm (spez. Gew. 1·4) mit 20 g präzipitiertem Gips einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis die mikroskopische Beobachtung die vollständige Verwandlung zeigte. Nach Absaugen und Auswaschen mit 50%igem, dann mit gewöhnlichem Alkohol und Trocknen oder nach Absaugen und direktem Trocknen erhielten wir ein Produkt mit dem theoretischen Wassergehalt von 6·2 %.

### I. Kristallwassertension in Gips bei der Halbhydratbildung.

Als die Bestimmung der Maximaltension des Kristallwassers in Gips in Angriff genommen wurde, lagen schon mehrere Versuche in

[1]) Pogg. Ann. **93**, 606 (1854).

[2]) Recherches expérimentales sur la constitution des morties hydrauliques 1887, 6; Compt. rend. **96**, 1668 (1893). [3]) N. Arch. ph. nat. **48**, 120.

[4]) Mathem.-physik. Klasse der Königl. Bayr. Akademie 1872, 269.

dieser Richtung vor, welche alle darauf hinwiesen, dass man hier auf schwierige Verhältnisse stösst.

Precht und Kraut[1]) fanden bei 100° eine allmählich (nach 14 Stunden bis 519 mm) ansteigende Tension und bezweifeln überhaupt das Auftreten eines festen Maximalwerts.

Lescoeur[2]) findet bei 20° Werte, die zwischen 2·8 und 12 mm abwechseln und also vollkommen unsicher sind, während bei 100° nach sechstägigen Versuchen immerhin noch Schwankungen zwischen 670 und 710 mm vorliegen.

Le Chatelier spricht sich dahin aus, dass gegen 110° die Maximaltension des Gipses einer Atmosphäre gleich wird, fügt aber hinzu, dass er wegen der langen Versuchsdauer die genaue Feststellung der Tension aufgab. Er findet dann bei 128° die Umwandlungstemperatur des Gipses unter Bildung von Halbhydrat, woraus sich schliessen lässt, dass bei dieser Temperatur die Maximaltension des Gipses diejenige der gesättigten Gipslösung, d. i. also ungefähr diejenige des Wassers bei derselben Temperatur, erreicht.

Es sei schliesslich ein von Herrn Donnan durchgeführter Versuch erwähnt, der zeigt, dass bei Anwendung der gewöhnlichen Methode die Tensionsbestimmung kaum ausführbar ist. Bei 72° mit dem Bremer-Froweinschen Tensimeter arbeitend, wurde folgendes Resultat erhalten:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit in Tagen | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Tension in mm | 175 | 176·8 | 182·5 | 190·9 | 205 | 225·2 | 238·3 |
| Zeit in Tagen | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 16 |
| Tension in mm | 244·3 | 245·6 | 245·8 | 243·5 | 237·8 | 234·3 | 229·3 |
| Zeit in Tagen | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 24 | 25 |
| Tension in mm | 225·2 | 223·4 | 217·7 | 216·3 | 213·8 | 207·8 | 205·6 |
| Zeit in Tagen | 26 | 28 | 32 | 33 | 34 | 38 | 41 |
| Tension in mm | 202·5 | 201·8 | 194·8 | 192·8 | 192·4 | 190·5 | 186·3 |
| Zeit in Tagen | 42 | 43 | 45 | 46 | 47 | | |
| Tension in mm | 187·3 | 188·3 | 186·1 | 186·3 | 186·3 | | |

Anfangs steigt also die Tension des Gipses an, fast bis zu derjenigen des Wassers (254·3 m), scheint nach elf Tagen konstant (246) zu werden, sinkt dann aber wieder und stellt sich schliesslich nach anderthalb Monaten wiederum scheinbar konstant ein, ohne Garantie, dass hiermit der Endwert erreicht sei. Bemerkt muss werden, dass der angewendete, bei 80—90° teilweise entwässerte (12 % Wasser haltende)

[1]) Lieb. Ann. **178**, 129 (1875).

[2]) Recherches sur la dissociation des hydrates salins 1888, 115.

präzipitierte Gips ein seiner Natur nach nicht scharf definierter Komplex ist, worauf nachher zurückgekommen wird.

Aus dem erwähnten Versuch geht hervor, dass die Schwierigkeit, welche der Bestimmung der gesuchten Maximaltension im Wege steht, wesentlich durch verzögerte Einstellung der Gleichgewichtslage bedingt ist. Beiläufig sei hinzugefügt, dass nunmehr eine Beziehung zwischen derartigen Verzögerungen und der Zusammensetzung angedeutet ist, wodurch man wenigstens in der Lage ist, vorauszusehen, in welchen Fällen man auf eine derartige Erscheinung gefasst sein muss. Dieselbe zeigt sich im allgemeinen in zunehmendem Grade mit der zunehmenden Basizität der Säure und der Wertigkeit des Metalls[1]), steigt z. B. von den Chloriden zu den Sulfaten, Boraten und Silikaten an, ebenso von Kalium zu Calcium, Eisen als Ferriverbindung und Thorium; das Kristallwasser spielt hierbei ungefähr die Rolle eines Salzes vom Typus des Chlormagnesiums oder Natriumsulfats.

Als allgemeine Hilfsmittel zur Beschleunigung derartiger Einstellungen einer Gleichgewichtslage war, neben der feinen Verteilung und innigen Mischung, schon der eigentümlich begünstigende Einfluss bekannt, welchen das mehrmals Hin- und Herverwandeln des Präparats im gesuchten Sinne hat. Wir haben noch die Anwendung einer wässrigen Flüssigkeit hinzugezogen, welche im stande ist, sich mit den beiden verschieden hydratierten Salzformen ins Gleichgewicht zu setzen. Als solche wurde zuerst verdünnte Schwefelsäure gewählt und die Konzentration gesucht, wobei erstere weder Gips entwässert, noch Halbhydrat in Gips verwandelt, um dann aus Regnaults Bestimmungen die Tension dieser Schwefelsäure und also auch diejenige des Gipses zu entnehmen. Schwefelsäure von verschiedener Konzentration wurde mit Marienglas in Berührung gelassen, wobei die konzentriertern Säuren dasselbe alsbald unter auffallender Trübung entwässern, während die betreffende Substanz in den verdünntern Proben klar bleibt. Nach einigen Tagen zeigt sich jedoch auch in den letztern allmählich Andeutung von Entwässerung, und so verliert die Erscheinung ihre Schärfe.

Um die gesuchte Grenzkonzentration dennoch festzustellen, wurde die konzentriertere Säure nunmehr bei 25° mit präzipitiertem Gips gerührt und gleichzeitig die verdünntere, die Marienglas gar nicht mehr angriff, mit teilweise entwässertem (Stuck-)Gips. Die tägliche Analyse zeigte zwar im ersten Fall eine allmähliche Konzentrationsabnahme, im letztern eine Zunahme, jedoch war auch auf diesem Wege nach längerer Zeit kein befriedigendes Resultat zu erhalten.

[1]) J. H. van't Hoff, Arch. Néerl. 1902. Formation de l'anhydrite naturelle.

In dritter Linie wurde dann Schwefelsäure von verschiedener Konzentration mit einer geringen Menge von Chlorcalciumlösung (0·0042 g $CaCl_2$ in 1 ccm) zusammengebracht und das nach einiger Zeit entstehende Calciumsulfat mikroskopisch untersucht. Zwar entstand hierbei in den verdünntern Säuren Gips, der sich bei zunehmender Säurekonzentration (wohl durch die mehr dickflüssige Konsistenz der Säure) vorwiegend in Zwillingsform ausschied, während die konzentriertere das Halbhydrat und den Anhydrit lieferten, jedoch liess auch hier die Schärfe des Endresultats zu wünschen übrig. Überdies ist es unsicher, ob die zuerst ausgeschiedene Form dem gesuchten Gleichgewichtszustand entspricht.

Als Ursache dieser Misserfolge schien uns die geringe Löslichkeit des Gipses in der gewählten Schwefelsäure zunächst in Betracht zu kommen, da dieselbe offenbar die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erschwert, und tatsächlich wurden die Resultate ganz auffallend günstiger bei Anwendung von Flüssigkeiten, welche den Gips besser lösen, also Lösungen von Elektrolyten, welche mit dem Gips kein gemeinsames Ion enthalten. Als solche kam dann zunächst die Salpetersäure in Anwendung, welche sich schon deswegen als geeignetere Flüssigkeit zeigte, dass Stuckgips in Berührung mit derselben (genügend verdünnt) viel schneller erhärtet als mit Wasser, und auch die Bestimmung der gesuchten Grenzkonzentration, wenigstens bei 50°, ohne allzugrossen Zeitaufwand erlaubte.

Beim Rühren von einer Säure der Zusammensetzung $HNO_3.2{\cdot}76\,H_2O$ mit dem Halbhydrat und etwas Gips stieg die Konzentration in zehn Tagen auf $HNO_3.2{\cdot}33\,H_2O$, während die konzentriertere Säure $HNO_3.1{\cdot}43\,H_2O$ in derselben Zeit auf $HNO_3.2{\cdot}42\,H_2O$ sank. Da die Dämpfe der feuchten Salpetersäure den Gummiverschluss der cylindrischen Röhre, in der gerührt wurde, angreifen, verwendeten wir statt des Gummipfropfens einen umgekehrten Glockentrichter, der die Röhre genau abschloss, und dessen genügend weiter Stiel den Rührer passend durchliess.

War auch in dieser Weise eine beschleunigte Einstellung erzielt, so fehlten doch bei Anwendung von Salpetersäure die Daten zur Feststellung der Tension. Dies wurde aber anders bei Anwendung von geeigneten Salzlösungen an Stelle der Salpetersäure.

a. Die Temperatur 101·5°, wobei die Kristallwassertension in Gips eine Atmosphäre erreicht (Siedepunkt des Gipses).

Schon aus den früher erwähnten Bestimmungen von Lescoeur und Le Chatelier (S. 259) geht als wahrscheinlich hervor, dass nicht weit

oberhalb 100° die Tension des Kristallwassers in Gips eine Atmosphäre erreichen wird, ohne dass es jedoch den genannten Autoren möglich war, diese Temperatur genau festzustellen. Unter Anwendung von Kochsalzlösung wurde das Resultat sofort scharf erhalten.

Es wurde bei diesen Versuchen mit Magnesiumchloridlösung angefangen, da nach den Angaben an Temperaturen unweit 120° zu denken war; es zeigte sich jedoch alsbald, dass auch eine bei 110° siedende Magnesiumchloridlösung das mikroskopisch leicht erkennbare Halbhydrat aus präzipitiertem Gips bildet; gleiches tut die bei 107° siedende gesättigte Kochsalzlösung, und bei allmählicher Verdünnung liess sich die Halbhydratbildung noch beim Sieden bei 103° beobachten. Da dieselbe im kochenden Wasser ausbleibt, liegt die gesuchte Temperatur zwischen 100 und 103° und somit, unter Anwendung geeigneter Bedingungen, im Bereich der scharfen Beckmannschen Siedemethode.

In ein cylindrisches Gefäss mit eingeschmolzenem Platindraht wurden etwa 10—15 g Glasperlen gebracht um regelmässiges Sieden zu erreichen. Dasselbe war etwa 2 cm über einer dicken Asbestplatte, die durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, eingeklemmt, von einem Glasmantel und dieser von Asbest umgeben. Als oberer Abschluss war eine durchlochte Asbestplatte angebracht. Das Siedegefäss war mit einem kleinen Kühler verbunden, und ein durch den Korkpfropfen gehendes Thermometer tauchte möglichst tief in die Flüssigkeit ein.

Wir gingen bei diesem Siedeverfahren von dem Prinzip aus, dass Zusetzen von Chlornatrium zu siedendem Wasser, bei Anwesenheit von Gips, zunächst eine der Chlornatriummenge ungefähr proportionale Steigung des Siedepunkts veranlasst. Dann aber wird beim Entwässern des Gipses eine konstante Einstellung sich zeigen bis zur völligen Umwandlung in Halbhydrat; ähnliches lässt sich bei derselben Temperatur erwarten, falls umgekehrt mit einer konzentrierten Salzlösung und Halbhydrat unter allmählichem Zusatz von Wasser gearbeitet wird.

Es sei zunächst das Resultat der Beobachtung bei ansteigender Chlornatriummenge, unter Anwendung von 20 g Wasser und 10 g Gips, mitgeteilt:

| Chlornatriummenge in g | Siedepunkt (korr.) bei 758·8 mm Barometerstand |
|---|---|
| 0 | 99·95° |
| 1 | 100·95 |
| 1·5 | 101·71 fällt dann bis 101·45 |
| 1·7 | 101·63 fällt dann bis 101·45 |
| 2 | 101·85 |
| 2·8 | 103·05 |
| 3·3 | 103·85 |

Die erwartete konstante Einstellung tritt also bei 101·45° ein, und auch die Rechnung zeigt, dass die Menge des zugesetzten Chlornatriums während dieser Periode konstanten Siedepunkts der angewandten Gipsmenge entspricht.

Beim Verdünnen der oben erhaltenen konzentrierten Salzlösung zeigte sich die betreffende Erscheinung bei derselben Temperatur:

| Zugesetztes Wasser in ccm | Siedepunkt (korr.) bei 758·8 mm Barometerdruck |
|---|---|
| — | 102·65° |
| 1 | 102·45 |
| $2^1/_2$ | 102·23 |
| $5^1/_2$ | 101·95 |
| 7 | 101·81 |
| 9 | 101·65 |
| 11 | 101·53 |
| 13 | 101·45 |
| 15 | 101·45 |
| 16 | 101·45 |
| 17 | 101·43 |
| 20 | 101·15 |
| 23 | 100·85 |

Da der Barometerstand beim Versuch 758·8 mm war, ist dies die gesuchte Maximaltension bei der gefundenen Temperatur 101·45°.

b. Die Kristallwassertension des Gipses unterhalb 101·5°.

Siedepunktsbestimmung bei niederm Druck. In erster Linie wurde nun nach dem oben beschriebenen Siedeverfahren bei niederm Druck die Kristallwassertension des Gipses bei tiefern Temperaturen bestimmt.

Bei einem Druck von 238·4 mm wurde der Siedepunkt einer Kochsalzlösung bei Anwesenheit von Gips ermittelt und nach jeweiligem Zusatz von Kochsalz der Siedepunkt beim selben Druck wiederum festgestellt. Ganz wie im obigen bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuch steigt der Siedepunkt anfangs, und zwar von 70·4 bis 77·9°, um dann auf 77·1° zu sinken und konstant zu bleiben.

Bei einem Druck von 319·8 mm steigt der Siedepunkt von 75·35 bis 83·55° und fällt dann auf 82·75°, wobei sich wiederum Konstanz zeigt.

Um unter vermindertem Druck zu arbeiten, wurde der oben erwähnte Beckmannsche Apparat benutzt. Das Siedegefäss war luftdicht durch Gummischlauch mit einem langen Wasserkühler verbunden, dessen oberes Ende durch ein starkes, senkrecht gebogenes Glasrohr mit einer möglichst grossen, starken Flasche in Verbindung stand, die ihrerseits

mit der Wasserpumpe und einem Quecksilbermanometer verbunden war; nach dem Evakuieren erlaubt ein Hahn Abschluss.

Ein geeignetes Manometer lässt sich aus einem einfachen Glasrohr herstellen, das in eine mit Quecksilber gefüllten Schale taucht, und dessen oberes Ende durch Vakuumschläuche mit der Pumpe verbunden ist. Da die Flüssigkeit schäumt und sehr unregelmässig siedet, muss vorsichtig erhitzt werden.

Tensionsbestimmung bei niederer Temperatur. Nachdem nunmehr die Kristallwassertension bei zwei Temperaturen (101·45 und 77·1°) bekannt war, konnte an Hand einer später ausführlich zu entwickelnden Formel:

$$\log \frac{p}{p_w} = \frac{A}{T} + B,$$

worin $p$ die Kristallwassertension des Gipses, $p_w$ die Maximaltension des Wasserdampfs bei derselben Temperatur $T$ (in absoluter Skala), die Tension auch bei andern Temperaturen rechnerisch ermittelt werden, und, gestützt auf diese Andeutung, wurde nunmehr die Bestimmung auch bei tieferer bis zur gewöhnlichen Temperatur mit Erfolg durchgeführt.

Die Siedeversuche werden bei niedern Temperaturen erschwert. Mit Chlornatrium ist in dieser Richtung nicht weiter zu kommen, weil die gesättigte Lösung erst oberhalb 76° den Gips zu entwässern vermag. Viel weiter geht zwar in dieser Hinsicht Chlormagnesium, jedoch hat das hier zu erwartende unregelmässige Sieden, das schon bei konzentrierter Chlornatriumlösung recht störend war, uns veranlasst, zunächst, und zwar mit Erfolg, die Bestimmung im Frowein-Bremerschen Tensimeter an einer feingepulverten Mischung von präzipitiertem Gips und Halbhydrat, angefeuchtet mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung vorzunehmen.

Bei 50° liess sich unter Anfeuchten mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chlormagnesiumlösung die Tension verhältnismässig leicht feststellen mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit. Die Einstellung zeigte sich nach sieben Tagen konstant und entsprach (nach Anbringen der Luftkorrektur):

| Nach | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 Tagen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 39 | 44·5 | 46·5 | 48 | 49·5 | 49·5 | 49·5 | 49·5 | 49·5 mm Quecksilber |

Bei 25° wurde, zur Zeitersparnis, noch etwas mehr Sorgfalt bei Herstellung der benetzenden Magnesiumchloridlösung angewendet, und deshalb zunächst Magnesiumchloridlösung verschiedener Konzentration mit Gips und Halbhydrat gerührt. Mikroskopisch zeigte sich, dass die Lösung $MgCl_2.11{\cdot}2\,H_2O$ das Halbhydrat nach dreitägigem Rühren in

Gips, dagegen die Lösung $MgCl_2.10{\cdot}8\,H_2O$ in derselben Zeit Gips in Halbhydrat verwandelt. Als benetzende Flüssigkeit wurde also eine zwischenliegende Lösung benutzt und bei Anwendung von Öl als Messflüssigkeit die Tension mit derjenigen der gesättigten Magnesiumchloridlösung verglichen. Innerhalb vier Tagen wurde konstante Einstellung erzielt (korrigierte Werte):

| Nach 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 Tagen |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 " | 20½ | 20⅓ | 20 | 20 | 20 mm Öl. |

Aus dem spezifischen Gewicht des Öls ($d^{25}_4 = 0{\cdot}092$), des Quecksilbers ($d^{25}_4 = 13{\cdot}5936$) und der Maximaltension der gesättigten Magnesiumchloridlösung (nach Herrn von Euler 7·76) ergibt sich hieraus die Zahl 9·1 mm bei 25°.

Vollständigkeitshalber fügen wir noch den Wert bei Zimmertemperatur (17°) bei, zu welchem nach längerm Stehen sowohl das bei 50° benutzte Quecksilbertensimeter als das bei 25° benutzte Öltensimeter führten. Ersteres ergab den korrigierten Wert 4·99 mm, letzteres (6·5 mm Öl = 0·43 mm Quecksilberüberdruck; 4·61 mm berechnete Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung) 5·04 mm.

### c. Thermodynamische Beziehung zwischen Tension und Temperatur.

Bekanntlich sind die Maximaltensionen, falls auf den Dampf die Gesetze für verdünnte Gase anwendbar sind, durch folgende Beziehung mit der Temperatur verknüpft:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2\,T^2}, \tag{1}$$

worin, falls es sich um Wasser handelt:

$$\frac{dlp_w}{dT} = \frac{q_w}{2\,T^2},$$

$q_w$ die latente Verdampfungswärme für 18 kg bedeutet. Bei Anwendung dieser Beziehung auf Gips:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q_g}{2\,T^2} \tag{2}$$

bedeutet $q_g$ die latente Verdampfungswärme für 18 kg Kristallwasser aus Gips.

Durch Subtraktion von (1) und (2) entsteht:

$$\frac{dl\frac{p}{p_w}}{dT} = \frac{q_g - q_w}{2\,T^2} = \frac{q}{2\,T^2}, \tag{3}$$

worin $q$ die Wärme bedeutet, welche entwickelt wird, falls 18 kg Wasser sich mit Halbhydrat zu Gips verwandeln.

Wird dieser $q$-Wert in erster Annäherung als konstant angenommen, so entsteht nach Integration:

$$l\frac{p}{p_w} = -\frac{q}{2T} + \text{konst.}, \tag{4}$$

oder:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T}, \text{ worin } q = 4{\cdot}605\,B, \tag{5}$$

welche Formel die Gelegenheit bietet, unsere Bestimmungen auch auf andere als die untersuchten Temperaturen auszudehnen. Nehmen wir als Grundlage der Berechnung:

$$T = 273 + 101{\cdot}45, \quad p = 758{\cdot}8, \quad p_w = 800{\cdot}4,$$
$$T = 273 + 25, \quad p = 9{\cdot}1, \quad p_w = 23{\cdot}52,$$

so erhalten wir:

$$\log p = \log p_w + 1{\cdot}493 - \frac{567{\cdot}7}{T}, \tag{6}$$

für die Tension des Kristallwassers bei $T$ und:

$$q = 4{\cdot}605 \,.\, 567{\cdot}7 = 2614.$$

Der Wert $q$ lässt sich nicht ohne weiteres vergleichen mit demjenigen, welchen Thomsen[1]) erhielt als Hydratationswärme des bei 120° entwässerten Gipses, da hier nicht unser Halbhydrat entstanden war. Immerhin sei hinzugefügt, dass pro 18 kg Wasser die Hydratationswärme zu 2370 gefunden wurde, während Hess 2960 angibt.

Vergleichen wir weiter die berechnete mit der gefundenen Tension in Millimetern Quecksilber, so entsteht folgendes:

| Temp. ($T-273$) | Gef. Tension | Berechn. Tension | Beobachter |
|---|---|---|---|
| 17° | 4·99 | 4·94 | *Armstrong* |
| 20 | 2·8—12 | 6·24 | *Lescoeur* |
| 25 | 9·6 | (9·1) | *Weigert*[2]) |
| „ | 9·1 | „ | *Armstrong* |
| 48·8 | 45·4 | 46·4 | *Weigert*[2]) |
| 50 | 49·5 | 49·96 | *Armstrong* |
| 60 | 89·5 | 91·4 | *Weigert*[2]) |
| 72 | 179·8 | 179 | „ |
| 77·1 | 238·5 | 234·8 | *Armstrong* |
| 82·75 | 319·8 | 312·8 | „ |
| 100 | 670—716 | 710·8 | *Lescoeur* |
| 101·45 | 758·8 | (758·8) | *Armstrong* |

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III. 248. [2]) Siehe Seite 277 und 278.

Die berechneten Werte liegen also innerhalb der von Lescoeur angegebenen Grenzen, und die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist bei 17 und 50° eine fast vollkommene; die Abweichungen bei den unter vermindertem Druck ausgeführten Siedeversuchen (77·1 und 82·75°) rühren wohl vom unregelmässigen Sieden her und fallen in den nachher zu beschreibenden, mit Weigert ausgeführten Bestimmungen fort, deren Resultat auch hier aufgenommen ist. Wir wollen uns also auf den gefundenen Tensionsausdruck weiterhin stützen und führen die daraus hervorgehenden Werte von 5 zu 5° an:

| Temperatur | Tension in mm | Temperatur | Tension in mm |
|---|---|---|---|
| 0° | 1·17 | 55° | 68 |
| 5 | 1·84 | 60 | 91·4 |
| 10 | 2·78 | 65 | 121·6 |
| 15 | 4·21 | 70 | 160·7 |
| 20 | 6·24 | 75 | 210·2 |
| 25 | 9·1 | 80 | 272·4 |
| 30 | 12·7 | 85 | 349·7 |
| 35 | 18·7 | 90 | 446·3 |
| 40 | 26·3 | 95 | 564·8 |
| 45 | 36·4 | 100 | 710·8 |
| 50 | 50 | 105 | 887·8 |
| | | 110 | 1104 |

Dieselben sind in Fig. 1 (S. 271) durch drei Kurvenstücke dargestellt, welche sich auf 0—35, 35—80 und 80—110° beziehen.

### II. Die Umwandlungstemperatur des Gipses.

a. Umwandlungstemperatur (Schmelzpunkt) des reinen Gipses bei 107° im geschlossenen Gefäss unter 970 mm Druck.

Eine direkte Schlussfolgerung der obigen Formel (6) ist, dass bei einer Temperatur, welche durch die Beziehung:

$$1{\cdot}493 = \frac{567{\cdot}7}{T}, \text{ also } T - 273 = 107{\cdot}2$$

gegeben ist, auch: $p = p_w$

wird, d. h. dass bei derselben die Maximaltension von Gips und Wasser gleich sind, wie Fig. 1 zeigt. Diese Temperatur (107·2°) hat aber, indem Gips in Wasser sich sehr wenig löst, noch eine andere Bedeutung: bei derselben fängt die Tension des Kristallwassers an, diejenige der gesättigten Gipslösung zu übersteigen, d. h. bei derselben wird das Kristallwasser im zugeschmolzenen Rohr als flüssiges Wasser austreten, der Gips sich unter Teilschmelzung in Halbhydrat und Wasser

verwandeln. Diese Temperatur ist nunmehr direkt mit dem Dilatometer aufgesucht, indem die betreffende Umwandlung nach den Daten über das spezifische Gewicht von einer Volumenvergrösserung begleitet sein muss.

Da bei der gesuchten Temperatur schon etwas mehr als Atmosphärendruck vom Kristallwasser ausgeht, wurde das Dilatometer, gefüllt mit einer angefeuchteten Mischung von Gips und bei 120° dargestelltem Halbhydrat, mit Quecksilber beschickt, bis dasselbe in der Kapillare so hoch stand, dass etwa eine halbe Atmosphäre Überdruck ausgeübt wurde. Indem dann noch die Kapillare bei Anfang des Versuchs zugeschmolzen war, entwickelt sich bei der durch Erwärmen bis über 100° erfolgten Ausdehnung ein Druck von etwa drei Atmosphären.

Wie die wiederholt beobachteten Verzögerungserscheinungen bei der Gipsverwandlung erwarten liessen, trat die gesuchte Erscheinung erst bedeutend oberhalb 107°, und zwar zunächst bei 120° auf. Nachdem die begleitende Ausdehnung sich vollzogen hatte, wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur bis etwa zur Hälfte rückgängig gemacht und jetzt oberhalb 100° von Grad zu Grad untersucht. So wurde gefunden:

bei 107·75° steigt das Quecksilberniveau um 6 mm pro Stunde
„ 106·75° fällt „ „ „ 2 „ „ „

wonach also die gesuchte Temperatur tatsächlich bei ungefähr 107° liegt. Da dieselbe als Schmelzpunkt des Gipses bezeichnet werden kann, gehört der Gips zu denjenigen Körpern, deren Schmelzpunkt (107°) oberhalb des Siedepunkts (101·5°) liegt. Die Temperatur 128°, bei der nach Le Chatelier[1]) Gips eine grosse Wärmemenge absorbiert, und welche derjenigen beim technischen sog. Gipskochen entspricht, ist dieser durch Verzögerung um mehr als 20° erhöhte Schmelzpunkt.

Eine eigentümliche, bisher nicht hervorgehobene, jedoch in den vorliegenden Tatsachen schon enthaltene Folge der Verwandlung von Gips in Halbhydrat bei 107° zeigt sich in der Löslichkeitskurve des Gipses. Bekanntlich ändert die Löslichkeit des Gipses sich zunächst wenig mit der Temperatur, steigt von 0·178% bei 0° bis 0·216% bei 37° etwas an, sinkt dann bis 100° auf den ursprünglichen Wert von 0·18%. Wie schon früher nachgewiesen wurde, hängt dieser Zeichenwechsel in der Löslichkeitsänderung mit demjenigen der beim Auflösen absorbierten Wärme zusammen, welche anfangs positiv ist, um dann, bei 37·5° durch Null gehend, negativ zu werden. Dann aber zeigt sich, und diese Tatsache hängt mit der bis jetzt nicht hervorgehobenen Halb-

[1]) Recherches expérim. sur la constitution des mortiers hydrauliques 1887, 9.

hydratbildung zusammen, nach 107° eine plötzlich verstärkte Löslichkeitsabnahme, und bei 119·7° enthält die gesättigte Lösung[1]) nur noch 0·1007 %.

b. Auftreten des Halbhydrats von Calciumsulfat bei niederer Temperatur (Schmelzpunktserniedrigung des Gipses).

Bei der nunmehrigen Kenntnis der Kristallwassertension im Gips lässt sich dessen Auftreten als Halbhydrat allseitig überblicken, und in ältern Beobachtungen liegt schon Material zur diesbezüglichen Anwendung vor.

Bildung des Halbhydrats bei Anwesenheit von Chlornatrium.

Da die Tension der Chlornatriumlösungen bekannt ist, lässt sich die Temperatur berechnen, wobei Gips sich in Berührung mit ihnen in Halbhydrat verwandeln wird.

Handelt es sich ohne weiteres um Gips und Chlornatrium, so kommt die Tension der gesättigten Chlornatriumlösung in Betracht, und von derjenigen Temperatur an, wobei dieselbe kleiner wird als die Maximaltension des Kristallwassers in Gips, wird Chlornatrium den Gips in Halbhydrat verwandeln. Folgende Daten in Millimetern Quecksilber erlauben den Einblick:

| Temperatur | Kristallwassertension in Gips | Tension der gesättigten *NaCl*-Lösung[1]) |
|---|---|---|
| 75° | 210·2 | 214 |
| 80° | 272·4 | 263·3 |

Die Tension des Kristallwassers fängt also bei etwa 76° (Fig. 1 S. 271) an, diejenige der gesättigten Chlornatriumlösung zu übersteigen. Im Einklang damit fanden wir, dass noch bei 77° Chlornatrium den Gips in Halbhydrat verwandelt. Handelt es sich um Chlornatrium lösungen von bestimmter Konzentration, so lässt sich die Bildungstemperatur des Halbhydrats in derselben Weise ermitteln und findet in einigen schon vorliegenden Löslichkeitsdaten eine willkommene Bestätigung.

Geben wir zunächst die Tensionen für eine 20 %ige Chlornatriumlösung[2]) (20 Chlornatrium auf 100 Wasser):

| Temperatur | Kristallwassertension in Gips | Tension der *NaCl*-Lösung |
|---|---|---|
| 90° | 446·3 | 462 |
| 95° | 564·8 | 556·7 |

[1]) Boyer-Guillon, Ann. des Cons. des Arts et Métiers 1900.
[2]) Nicol, Phil. Mag. **22**, 502.

Tensionsgleichheit tritt also bei etwa 93·3° ein. Diese Schlussfolgerung wird anscheinend bestätigt durch die Löslichkeitsbestimmungen von Tilden und Shenstone[1]):

| Temperatur | 20° | 44° | 67° | 85° | 101° | 130° | 165° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % $CaSO_4$ | 0·823 | 0·83 | 0·832 | 0·823 | 0·682 | 0·392 | 0·25 |

Sehr auffallend tritt hier in der anfangs horizontalen Löslichkeitskurve oberhalb 85° ein Knick unter stark abfallender Löslichkeit auf, welcher wohl durch Bildung des Halbhydrats veranlasst wird, die wir auch tatsächlich bei 95° in der 20%igen Chlornatriumlösung beobachteten.

In dritter Linie seien einige mit Meereswasser ($3^1/_2$%iger Chlornatriumlösung) von Cousté[2]) ausgeführte Bestimmungen benutzt. Die Daten bezüglich der Tension sind folgende:

| Temperatur | Kristallwassertension im Gips | Tension der $NaCl$-Lösung[3]) |
|---|---|---|
| 100° | 710·8 | 744 |
| 105° | 887·8 | 887·4 |

Auch hier enspricht einem Knick in der Löslichkeitskurve die unweit 105° erwartete Umwandlung. Die Löslichkeit des Gipses ist in $3^1/_2$%iger Chlornatriumlösung anfangs konstant 0·527%, fängt dann aber oberhalb 100° stark zu fallen an:

| Temperatur | 103° | 105·8° | 105·15° |
|---|---|---|---|
| % $CaSO_4$ | 0·5 | 0·477 | 0·432 |

## Bildung des Halbhydrats bei Anwesenheit von Chlormagnesium.

Während Chlornatrium die Bildungstemperatur des Halbhydrats nur bis auf etwa 76° herabdrückt, übt Chlormagnesium in dieser Hinsicht einen viel stärkern Einfluss aus und ermöglicht sogar die Halbhydratbildung bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung ($p$), welche bei 25° gleich 7·76 mm ist, lässt sich unterhalb dieser Temperatur auf Grund der Formel:

$$\frac{dl\frac{p}{p_w}}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

verfolgen, worin $p_w$ die Maximaltension des Wasserdampfs, $q$ die Wärme, welche sich entwickelt, bedeutet, falls Magnesiumchlorid ($MgCl_2.6H_2O$) sich bis zur Sättigung in 18 kg Wasser löst. Da nach Thomsen die Lösungswärme für ein Kilogrammmol 2950 Kal. beträgt, und die ge-

[1]) Royal Soc. Proc. **38**, 333. [2]) Ann. Min. (5) **5**, 80.

[3]) Wüllner, Pogg. Ann. **103**, 529; Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) **35**, Nr. 9.

sättigte Lösung bei 20° die Zusammensetzung $MgCl_2.10H_2O$ hat, findet Sättigung nach der Gleichung:

$$H_2O + {}^1/_4 MgCl_2.6H_2O = {}^1/_4 MgCl_2.10H_2O$$

statt, und wird also $q = 737$. Unter Annahme eines konstanten $q$-Wertes wird jetzt:

$$l\frac{p}{p_w} = -\frac{737}{2T} + \text{konst.},$$

worin die Konstante durch die Daten für 25° ermittelt wird $T = 298$, $p = 7{\cdot}76$ und $p_w = 23{\cdot}52$, also:

$$\log p = \log p_w + 0{\cdot}055 - \frac{160{\cdot}1}{T}.$$

| Temperatur | Kristallwassertension in Gips | Tension der gesamten $MgCl_2$-Lösung |
|---|---|---|
| 10° | 2·78 | 2·82 |
| 15° | 4·21 | 4 |

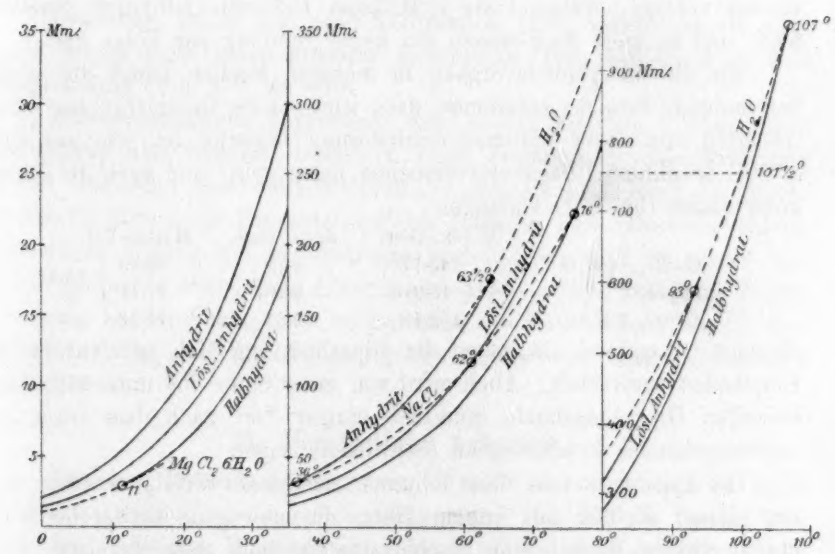



Fig. 1.

Hiernach würde also bei ungfähr 11° (Fig. 1) die Verwandlung stattfinden. Im Einklang hiermit fanden wir, dass nach S. 265 bei 25° Magnesiumchlorid noch tatsächlich Halbhydratbildung veranlasst, und dass auch noch bei 17° die Kristallwassertension in Gips die Tension der gesättigten Magnesiumchloridlösung um 0·43 mm übersteigt. Bei 10° jedoch, allerdings erst nach Wochen, wird Halbhydrat, mit gesättigter Magnesiumchloridlösung gemischt, entsprechend der Gleichung:

$$CaSO_4.{}^1/_2 H_2O + {}^3/_8 (MgCl_2.10H_2O) = CaSO_4.2H_2O + {}^3/_8 MgCl_2.6H_2O$$

nach Zufügen von etwas festem Magnesiumchlorid und Gips in letzteres zurückverwandelt, wie es das Abbinden der halbflüssigen Masse zeigt.

### c. Das Abhärten von Stuckgips und die begleitenden Volumenänderungen.

Es ist wohl besonders Le Chatelier zu verdanken, dass Halbhydrat als der wesentlichste Bestandteil des Stuckgipses erkannt ist, und ebenso die Erkenntnis, dass das Abbinden mit der verhältnismässig grossen Löslichkeit dieses Halbhydrats zusammenhängt, wodurch dasselbe mit Wasser eine an Gips übersättigte Lösung bildet, woraus sich dann Gips ausscheidet; sehr wesentlich für den innern Zusammenhang des so entstandenen Produkts ist dann die feinfaserige Form des so ausgeschiedenen Gipses. Dieselbe zeigt sich in noch höherm Grade beim Syngenit, der dementsprechend eine viel grössere Wassermenge zu binden vermag, während sie z. B. beim Calciumoxydhydrat gänzlich fehlt, und so auch Kalklöschen gar keine Bindung zur Folge hat.

Mit diesem Abbindevorgang in mehrern Stadien hängt die sonst befremdende Tatsache zusammen, dass, wiewohl der Gesamtvorgang beim Abhärten von einer Volumenverminderung begleitet ist, wie aus den S. 268 erwähnten Dilatometerversuchen hervorgeht, und auch die Molekularvolume (bei 25°) verlangen:

| | Molek.-Gew. | Spez. Gew. | Molek.-Vol. | |
|---|---|---|---|---|
| $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ | 145·17 | 2·75 | 52·79 | 79·9 |
| $1{}^1/_2 H_2O$ | $1{}^1/_2$ 18·016 | 0·997 | 27·11 | |
| $CaSO_4 . 2H_2O$ | 172·19 | 2·32 | 74·22 | |

dennoch Glasgefässe, in denen die Gipsabhärtung sich vollzieht, unter Umständen zerbrechen. Auch wird von einer Seite uns mitgeteilt, dass bisweilen Gipsgegenstände innerhalb einiger Zeit nach dem Guss ein vorübergehendes Feuchtwerden (Schwitzen) zeigen.

Der Apparat, in dem diese Volumenverhältnisse verfolgt wurden, war ein kleiner Kolben mit engem Hals; die gewogene Gipsprobe wird hineingebracht, danach eine geschlossene Kapillare angeschmolzen, welche kurz oberhalb des Kolbens einen seitlichen Ansatz mit Hahn trägt. Hier wird der Apparat mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Evakuieren in einen mit Gipswasser gefüllten Thermostaten bei 25° gestellt. Durch Öffnen des Hahns lässt man Gipswasser einströmen, welches statt gewöhnlichen Wassers genommen wird, um beim Anfang und zu Ende des Versuchs dieselbe Flüssigkeit im Kolben zu haben. Nach Schliessen des Hahns und Abbrechen der obern Spitze der Kapillare kann die Ablesung des Niveaus im letztern an einer Millimeterskala bereits eine Minute nach Einströmen des Gipswassers erfolgen.

Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis einer derartigen Beobachtung:

| Zeit in Minuten | Niveau in mm | Zeit in Minuten | Niveau in mm |
|---|---|---|---|
| 2 | 540 | 38 | 374 |
| 5 | 522 | 41 | 375 |
| 8 | 486 | 44 | 376 |
| 11 | 448 | 47 | 377 |
| 14 | 408 | 50 | 378 |
| 17 | 385 | 53 | 380 |
| 20 | 374 | 56 | 381 |
| 23 | 371 | 59 | 383 |
| 26 | 370 | 62 | 387 |
| 29 | 370 | 65 | 388 |
| 32 | 371 | 166 | 413 |
| 35 | 372 | 870 | 438 |

Insgesamt findet also eine Kontraktion statt, vorübergehend zeigt sich jedoch nach einer grössern Kontraktion (von 540 bis 370) eine Ausdehnung (von 370 bis 438).

Die ursprüngliche Vermutung, dass es sich hier um Bildung eines Zwischenpunkts handelt, liess sich nicht bestätigen[1]). Die Erklärung bietet sich denn auch einfach durch die grössere Löslichkeit des Stuckgipses (S. 258) unter Hinzuziehung der Tatsache, dass Gipsausscheidung aus seiner Lösung von Ausdehnung begleitet ist; eine in obigen Apparat gebrachte übersättigte Lösung schied 0·54 g Gips aus unter 78 mm Steigung an der Skala, ganz vergleichbar also mit obigem Werte; umgekehrt zeigte sich die Auflösung des Gipses von einer Kontraktion begleitet.

## B. Der lösliche Anhydrit.

Nachdem festgestellt war, dass bei 107° der Gips sich in Halbhydrat verwandelt und bei dieser Temperatur (bei 970 mm Druck, Tension des gesättigten Wasserdampfes bei 107°) ein Gleichgewicht besteht, entsprechend dem Symbol:

$$2\,CaSO_4.2\,H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2H_2O + 3\,H_2O_{(\text{flüssig})},$$

wurde die Temperatur aufgesucht, bei welcher die weitere Abspaltung des Wassers unter Anhydritbildung erfolgt.

Es lag auf der Hand, diese Temperatur oberhalb 107° zu suchen; einmal, weil im allgemeinen der stufenweise Wasserverlust bei Hydraten

[1]) In Santa Rosa bei Iquique in Peru soll ein Mineral $3\,CaSO_4.5\,H_2O$ vorkommen (Verhandlung des deutschen wissenschaftl. Vereins von Santiago vom 7. Oktober 1901).

bei allmählich ansteigender Temperatur stattfindet. Dann auch findet bekanntlich beim Gipsbrennen, nach Bildung des gewöhnlichen Stuckgipses, welcher dem erwähnten Halbhydrat entspricht, bei höherm Erhitzen unter Anhydritbildung das sog. Totbrennen statt, und von Le Chatelier[1]) liegt sogar eine Bestimmung vor, nach der gleichmässig erhitzter Gips bei 163° eine zweite Verzögerung im Temperaturanstieg zeigt. Da dieselbe bei einem Druckwechsel von 760 auf 200 mm ungeändert bleibt, kann die betreffende Erscheinung nicht darauf zurückgeführt werden, dass die Kristallwassertension bei 163° Atmosphärendruck überschreitet, und wurde also seitens Le Chateliers an die Umwandlung von Halbhydrat in Anhydrit gedacht.

Wir haben diese Beobachtung zum Ausgang gewählt, sind jedoch nicht in der Lage gewesen, die betreffende Erscheinung zu beobachten, weder bei gleichmässigem Erwärmen mit eingetauchtem Thermometer, noch im Dilatometer, wo eine etwaige abnorme Volumenänderung die Verwandlung zeigen kann. Dennoch wollen wir nicht verneinen, dass unter Umständen beim Erhitzen von Gips gegen 163° eine Verwandlung vor sich gehen kann; jedoch haben wir die in dieser Richtung liegenden Versuche abgebrochen, als sich ganz unerwartet zeigte, dass die gesuchte Anhydritbildung nicht oberhalb, sondern unterhalb 107° vor sich geht, allerdings aber durch Verzögerung so lange ausbleiben kann, dass, wie in der oben ausgeführten Arbeit, nur die gegenseitige Verwandlung von Gips und Halbhydrat zur Beobachtung gelangt.

Andeutung eines derartigen Verhaltens lag indessen schon vor, einerseits in der natürlichen Anhydritbildung, welche, falls Anhydrit erst bei höherer Temperatur entsteht, als Halbhydrat, wohl bei einer kaum annehmbar hohen Temperatur hätte stattfinden müssen. Anderseits lag die Beobachtung vor, dass Gips schon bei verhältnismässig niederer Temperatur sämtliches Wasser als Dampf abgeben kann[2]).

Die Gewissheit, dass die Bildung von Anhydrit derjenigen von Halbhydrat, bei Ausschluss von Verzögerung, vorangeht, bekamen wir aber erst bei Anwendung der Salpetersäure als wasserentziehendes Mittel. Die mit Armstrong ausgeführten Versuche hatten ergeben, dass eine Säure von der Zusammensetzung $HNO_3.2{\cdot}38\,H_2O$ bei 50° mit Gips und kristallisiertem Halbhydrat im Gleichgewicht ist, also von

[1]) Rech. expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques 1887, 8.

[2]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, S. 249 (bei 120°); Shenstone, Cundall, Chem. Soc. Journ. **53**, 544 (bei 70°).

50° an Gips in Halbhydrat verwandelt. Als nun eine Säure von dieser Zusammensetzung mit durch Entwässern von Gips erhaltenem Halbhydrat (Stuckgips) im Dilatometer erwärmt wurde, um die weitere Wasserentziehung zu verfolgen, zeigte sich, dass dieselbe, allerdings erst nach einiger Zeit, schon bei 50° stattfindet und auch bei tieferer Temperatur weiterschreitet.

Nachdem einmal dieser Einblick gewonnen war, konnten wir sofort eine von uns beobachtete Tatsache hinzuziehen, die bis dahin unerklärt geblieben war. Aus den mit Armstrong durchgeführten Bestimmungen ging hervor, dass Chlornatrium erst bei 76° den Gips unter Halbhydratbildung zu entwässern anfängt, weil erst bei dieser Temperatur das Kristallwasser in Gips bei der Halbhydratbildung eine höhere Tension bekommt als diejenige der gesättigten Chlornatriumlösung. Als nun zur Prüfung dieser Schlussfolgerung ein aus Handelshalbhydrat gebildeter Gips im Dilatometer mit Chlornatrium und dessen gesättigter Lösung erwärmt wurde, zeigte sich die erwartete Volumenzunahme oberhalb 76°; dieselbe ging aber unterhalb 76° nicht zurück, sondern ein weiteres Steigen des Niveaus in der Kapillare fand statt und schritt sogar noch bei 50° weiter. Wesentlich ist für das Gelingen dieses Versuchs allerdings, dass nicht gewöhnlicher, z. B. präzipitierter Gips genommen wird, denn dieser zeigt, auch nach mehreren Wochen, nur die Halbhydratbildung. Am einfachsten gelingt derselbe, falls das Dilatometer mit Stuckgips (bester Qualität, sog. Alabastergips), Chlornatrium und dessen gesättigter Lösung beschickt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich dann Abbindung unter Kontraktion und darauf, schon von 50° an, eine bedeutend grössere Ausdehnung, nach deren Vollziehung der Inhalt des Dilatometers sich in Anhydrit verwandelt hat, wie die Wasserbestimmung des von Chlornatrium und dessen Lösung befreiten Inhalts zeigte.

### I. Die Kristallwassertension im Gips bei Bildung des löslichen Anhydrits.

Aus den oben erwähnten Versuchen, welche zeigten, dass beim Gips die Bildung von Anhydrit, bei Ausschluss von Verzögerung, derjenigen von Halbhydrat vorangeht, folgte, dass die Maximaltension des Krystallwassers im Gips bei der Bildung von Anhydrit grösser sein muss als diejenige bei der Bildung von Halbhydrat. Letztere war ermittelt, erstere blieb zu bestimmen übrig, was uns nach vielen orientierenden Versuchen im Einklang mit der Erwartung gelang.

Es kam dabei auf die geeignete Verwendung des löslichen Anhydrits an.

In Bezug auf den Anhydrit ist zu bemerken, dass derselbe in wenigstens zwei Modifikationen auftritt: die bekannte, in der Natur vorkommende, die sich äusserst schwer löst und entsprechend sehr langsam Gips bildet, so dass dieser Prozess für die Praxis nicht besteht und sich nur geologisch zeigt; damit identisch ist wohl das aus Salzlösungen von Hoppe-Seyler[1]) erhaltene Produkt, auch wohl der totgebrannte Gips. Daneben existiert jedoch ein verhältnismässig leicht lösliches und äusserst schnell abhärtendes wasserfreies Calciumsulfat, das aus Gips beim Entwässern bei niederer Temperatur erhalten werden kann; nach unsern Erfahrungen ist dasselbe identisch mit den von Lacroix[2]) als trikline Nädelchen erhaltenen Modifikationen, während seine als hexagonale Plättchen beschriebene Form mit dem Halbhydrat zu identifizieren ist[3]).

Der lösliche, schnell abhärtende Anhydrit wurde aus präzipitiertem Gips im Vakuum bei 60—90° unter Anwendung von Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure als Entwässerungsmittel erhalten. Eine noch bequemere Darstellungsweise ist die, dass man Stuckgips mit viel Wasser (etwa zwanzigfacher Menge) unter zeitweisem Schütteln hydratisiert. Die so erhaltenen feinen Nadeln können bei 100°, ohne im Vakuum zu arbeiten, in löslichen Anhydrit übergehen, während präzipitierter Gips unter diesen Umständen meistens Halbhydrat liefert. Da das Ziel der Untersuchung in erster Linie auf die Tensionsbestimmung gerichtet war, wurde auf eine völlige Entwässerung verzichtet und meistens bis auf ein Prozent Wasserrückstand fortgeschritten.

Die Beobachtung der äusserst grossen Leichtigkeit, mit welcher der lösliche Anhydrit abhärtet, d. i. Wasser aufnimmt, eine Eigenschaft, in der es sogar den Stuckgips bedeutend übertrifft, führte zu einer etwas abgeänderten Methode der Tensionsbestimmung. Indem nämlich bis dahin bei derartigen Bestimmungen entweder ein teilweise entwässertes Hydrat oder ein Hydrat, gemischt aus den eigens dargestellten Entwässerungsprodukten, benutzt wurde, ist in diesem Fall vom Entwässerungsprodukt ausgegangen und Wasser als Dampf zugefügt. Der lösliche Anhydrit wurde deshalb in bekannter Menge mit einer genügenden Menge Wasser in Dampfform zusammengebracht und die Einstellung der Maximaltension in einem etwas modifizierten Tensimeter verfolgt. Dasselbe hat

[1]) Pogg. Ann. **127**, 161 (1866).

[2]) Compt. rend. **126**, 360 und 553 (1898).

[3]) Siehe auch Potilitzin, Chem. Soc. Journ. Abstr. 1895, 350.

einerseits Phosphorpentoxyd, anderseits den löslichen Anhydrit unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Dann aber ist die Anhydritseite noch mit einem Ansatzgefäss versehen, in welches die Hälfte der Wassermenge gebracht wurde, welche aufgenommen werden konnte. Beim Evakuieren liess man das Wasser gefrieren, dann wurde in der üblichen Weise beobachtet, anfangs bei 72°, weil auch für diese Temperatur eine Tensionsbestimmung seitens Donnans vorlag, welche sich wohl wesentlich auf die Tension Gips—Halbhydrat bezog. Als sich dann tatsächlich zeigte, dass der so erhaltene Tensionswert den von Donnan erhaltenen bedeutend überstieg, wurde ganz in der erwähnten Weise die Tensionsbestimmung mit kristallisiertem Halbhydrat wiederholt und dann drittens noch ein Tensimeter angefertigt, welches erlaubte, direkt die Tensionsdifferenz abzulesen unter Anwendung von Anhydrit einerseits und Halbhydrat anderseits, mit zwei entsprechend angeblasenen Wassergefässen.

Die Ablesungen (mit Luftkorrektur) wurden auf Quecksilber bei 0° reduziert und ergaben:

1. Löslicher Anhydrit zeigte anfangs bei 72° (korr.) 252·6, was der Maximaltension des Wasserdampfes (254·3) nahezu gleichkommt; die Tension sinkt dann regelmässig und schwankt nach drei Tagen zwischen 205·9 und 207·1. Endwert 206·1.

2. Halbhydrat zeigte anfangs eine diesem Anfangswert ähnliche Tension, welche dann schnell bis zum nächsten Tag auf 173·9 sinkt. Bisweilen zeigen sich in diesem Tensimeter plötzlich Schwankungen, die den Wert fast auf den obigen hinaufführen (Maximum 199) und, wie nachher zu erörtern, wohl veranlasst sind durch lokale Verwandlung von Halbhydrat in Anhydrit und Gips. Endwert 179·8.

3. Die Differenz stellte sich nach einigen Tagen auf 17 mm ein, mit einem Mehrbetrag seitens der Gipsanhydritmischung.

Da die so ausgeführten Tensionsbestimmungen durchweg nur einem von höherer Tension herabsinkenden Maximalwert entsprachen, wurde nunmehr von niederer Tension aufsteigend beobachtet und dann erwärmt, um die Bestimmung bei zunehmender Tension zu wiederholen. Die nachstehende Tabelle enthält die so ermittelten Endwerte:

| Temp. | Anhydrit—Gips I | Anhydrit—Gips II | Halbhydrat—Gips | Diff. | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 72° | 206·1 | — | 179·8 (179) | 17 | Abn. Tension |
| 72 | 204·6 | 204·9 | — | (8·5) | Zun. „ |
| 60 | 107·7 | — | 89·7 (91·4) | 15·5 | Abn. „ |
| 60 | 104.7 | 105·5 | 89·2 | 15·6 | Zun. „ |

| Temp. | Anhydrit—Gips I. | Anhydrit—Gips II. | Halbhydrat—Gips | Diff. | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 48·8 | 57·7 | 57·8 | 46·9 (46·4) | 12 | Abn. Tension |
| 48·8 | 57·4 | 57·2 | 43·9 | 14·4 | Zun. „ |
| 25 | 14·3 | 14·2 | 9·6 (9·1) | 3·9 | Abn. „ |
| 15·3 | 7·3 | 7·5 | — | 2·5 | Abn. „ |

Wir fügen hinzu, dass das zur Bestimmung der Halbhydrat—Anhydritdifferenz benutzte Tensimeter, nachdem es mehrwöchentlich von 72 auf 15·3°, dann von 15·3 auf 72° erhitzt wurde, schliesslich bei 72° einen allmählich abnehmenden Wert zeigte, wohl daher rührend, dass die Verwandlung von Halbhydrat, über die nachher ausführlich zu berichten ist, weit vorgeschritten war. Damit hängt wohl auch zusammen, dass der Endwert 186·3, welchen Donnan (S. 259) erhielt, zwischen den beiden Grenzwerten 179·8 und 206·1 liegt.

In erster Linie sei bemerkt, dass die beim Gips—Halbhydrat beobachteten Daten, besonders bei fallender Tension, wo noch die Verwandlung des Halbhydrats am wenigsten vorgeschritten war, mit den früher ermittelten Werten befriedigend übereinstimmen. Letztere sind zum Vergleich in Klammern rechts von unsern Zahlen angeführt.

In zweiter Linie lassen sich die Beobachtungen für Gips—Anhydrit durch eine Formel wiedergeben, die wir benutzt haben, um weitere Konsequenzen zu ziehen. Wir wenden wiederum die auf S. 266 entwickelte Beziehung an:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T} \qquad q = 4{\cdot}605\, B,$$

worin $p$ die Kristallwassertension des Gipses bei Bildung des löslichen Anhydrits darstellt, $p_w$ die Tension des gesättigten Wasserdampfes, $q$ die Wärme, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasser mit löslichem Anhydrit zu Gips werden, und von Thomsen (S. 266) zu 2370 bestimmt wurde, wonach $B = 514{\cdot}6$. Nach Integration, wie früher, unter Annahme eines konstanten $q$-Wertes, erhalten wir nunmehr 1·407 für $A$, unter Zugrundelegung des Mittelwerts der drei bei resp. 72, 60 und 48·8° gemachten Bestimmungen:

$$\begin{array}{lll} T = 273 + 72 & p = 205 & p_w = 254{\cdot}3 \\ T = 273 + 60 & p = 106 & p_w = 148{\cdot}9 \\ T = 273 + 48{\cdot}8 & p = \ 58 & p_w = \ 86{\cdot}6, \end{array}$$

also:
$$\log p = \log p_w + 1{\cdot}407 - \frac{514{\cdot}6}{T}.$$

Vergleichen wir weiter die Formel mit den gefundenen Werten, so entsteht folgende Tabelle:

| Temperatur ($T-273$) | Gef. Tension | Ber. Tension |
|---|---|---|
| 72° | 205 | 209·3 |
| 60 | 106 | 108·3 |
| 48·8 | 58 | 55·6 |
| 25 | 14 | 11·3 |
| 15·3 | 7 | 5·4 |

**II. Bildungstemperatur des löslichen Anhydrits.**

Im Einklang mit dem anfangs erwähnten Befund, dass die Bildungstemperatur des Anhydrits unterhalb derjenigen des Halbhydrats liegt, hat sich die Tension der Gips—Anhydritmischung höher gezeigt als diejenige der Mischung von Gips und Halbhydrat. Bei der nunmehrigen Kenntnis dieser Tension lässt sich die Umwandlungstemperatur für den Vorgang:

$$CaSO_4.2H_2O \rightleftarrows CaSO_4 + 2H_2O_{(\text{flüssig})}$$

annähernd schätzen, und dazu hat wesentlich unsere obige Formel gedient.

Bei dieser Umwandlungstemperatur ist wiederum:

$$p = p_w,$$

also:

$$1{\cdot}407 = \frac{514{\cdot}6}{T} \quad \text{und} \quad T - 273 = 93.$$

Die Umwandlungstemperatur würde demnach unter 100° liegen, was sich vollkommen bestätigte. Dazu wurde ein Dilatometer mit löslichem Anhydrit oder Alabastergips angefüllt und bei 100° mit Wasser als Füllflüssigkeit versehen.

Nachdem die die Gipsbildung begleitende Kontraktion vollzogen war, liess sich die gesuchte Umwandlung von Gips in Anhydrit bei 105° einleiten. Dieselbe schritt dann unter starker Ausdehnung noch weiter bei 100°. Eine genaue Feststellung der Grenztemperatur liess sich nicht erreichen, da, durch die Bildung von unlöslichem Anhydrit, wie die nachherige Untersuchung des Dilatometerinhalts zeigte, die Umkehrbarkeit des Vorgangs fortfiel und auch dadurch die Umwandlung unter Ausdehnung auch unterhalb 93°, und noch bei 90° zu beobachten war. Wie nachherige Versuche zeigen werden, kann diese Umwandlung von Gips in unlöslichen Anhydrit sogar noch unterhalb 70° stattfinden.

Aus demselben Grunde ist auf eine bei 100° durchgeführte Löslichkeitsbestimmung nicht allzuviel Wert zu legen, der allerdings ergab, dass bei dieser Temperatur der lösliche Anhydrit weniger löslich ist als Gips.

### III. Metastabilität des Halbhydrats.

Tritt, wie gezeigt, die Bildung des Anhydrits aus Gips schon bei einer tiefern Temperatur ein als diejenige von Halbhydrat, so muss offenbar der letzte Körper sich gemäss der Gleichung:

$$2(CaSO_4)_2H_2O = CaSO_4.2H_2O + 3\,CaSO_4$$

verwandeln können, mit andern Worten: nicht stabil, resp. metastabil sein.

Darauf weist auch schon in den natürlichen Salzlagern das Fehlen einer Zwischenschicht von Halbhydrat an der Grenze von Gips und Anhydrit hin, wovon wir uns noch an Ort und Stelle überzeugt haben; danach ist für uns auch das natürliche Vorkommen eines zwischenliegenden Hydrats, wie es bei Iquique (S. 273) vermutet wurde, so zweifelhaft geworden, dass wir bei der weitern Untersuchung davon ganz absehen.

Dann aber lässt sich auch direkt der Nachweis der Nichtstabilität des Halbhydrats führen. Einerseits, besonders beim Erwärmen, zeigt der Stuckgips eine Kontraktion, die sich bei 90° in wenigen Tagen vollzieht, wie aus einem Versuch mit Dilatometer (Petroleum als Füllflüssigkeit) hervorging; dieser Kontraktion folgt eine kleine Ausdehnung. Die tiefgehende Änderung, welche hierbei das Halbhydrat erlitten hat, zeigte sich an einer gleichzeitig ohne Petroleum erhitzten Probe; dieselbe war nach Abkühlen zusammengebacken. Offenbar ist also die Umwandlung in Gips und Anhydrit unter Volumenabnahme erfolgt und dann die Teilschmelzung des neugebildeten Gipses zu Anhydrit unter Ausdehnung. Noch ein zweites charakteristisches Merkmal liess sich hierbei zur Beurteilung der stattgefundenen Änderung anwenden: der Stuckgips, der 6·7 % Wasser enthielt, verlor im Dampftrockenschrank nach vier Stunden nur 1·7 %; nach vollzogener Verwandlung bei 90° war der Wasserverlust unter diesen Umständen 5·4 %, was der Verwandlung des neugebildeten Gipses in Halbhydrat entspricht. Schliesslich kann noch auf die obigen Versuche im Tensimeter hingewiesen werden, bei welchen die Tension von Gips—Halbhydrat bisweilen sprungweise sich in diejenige von Gips—Anhydrit verwandelte, während beim lange fortgesetzten Versuch im Differentialtensimeter der Unterschied sich allmählich ausglich.

Es sei bemerkt, wie uns von Herrn Prof. Seger mitgeteilt wird, dass auch beim Lagern der Stuckgips eine allmähliche Verwandlung zeigt, indem der Wasserbedarf bei Herstellung einer Giessmasse geringer wird. Ein Gips z. B., der, frisch gekocht, 91 % seines Gewichts an Wasser verbrauchte, bis die flüssige Schicht über dem eingestreuten

Gips verschwunden war, verbrauchte nach vier Wochen nur noch 72%, nach drei Monaten nur 59%. Ob diese so schnell stattfindende Verwandlung sich mit den oben bezeichneten deckt, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls aber unterscheiden sich nach unsern Bestimmungen alte Proben ganz im Sinne des oben bei 90° erhitzten Präparats, und zwar durch die Fähigkeit, in vier Stunden bei 100° eine bedeutende Menge Wasser abzugeben. Wir schalten hier die diesbezüglichen Resultate ein mit Proben, angeblich von beigefügtem Alter:

| | Gesamtwasser | Verlust nach 4 Stdn. bei 100° |
|---|---|---|
| Frische Probe | 7·74% | 1·24% |
| 1 Jahr alt | 7·62 | 1·3 |
| 2 Jahre alt | 9·3 | 4·06 |
| 5 „ „ | 6·7 | 1·7 |
| 8 „ „ | 9·53 | 4·54 |
| Bei 90° verwandelt | 6·7 | 5·4 |

und bemerken, dass die Mehrabgabe des Wassers, bei genauer Betrachtung der obigen Zahlen, nicht nur von der Feuchtigkeit herrührt, welche einige der angeführten ältern Proben offenbar aufgenommen haben.

Während der eigentümliche Zerfall des Halbhydrats in zwei Salze durch die Verzögerungen, welche die Verwandlungen beim Calciumsulfat durchweg zeigen, erst auf Umwegen gefunden wurde, und dann auch beim Körper selbst zu finden war, zeigt sich eine ähnliche Erscheinung ganz eklatant beim Natriumsulfatheptahydrat: $Na_2SO_4.7H_2O$. Die grossen wasserklaren Kristalle dieses Salzes werden nach Auskristallisieren der an Glaubersalz übersättigten Lösung porzellanweiss, was die Vermutung eines Zerfalls im folgenden Sinne nahe legte[1]):

$$10Na_2SO_4.7H_2O = 7Na_2SO_4.10H_2O + 3Na_2SO_4.$$

Neulich wies de Coppet nach, dass die betreffende Zersetzung bei Berührung mit Glaubersalz sich durch den Kristall mit einer grossen Geschwindigkeit fortpflanzt, so dass auch grössere Kristalle in wenigen Minuten porzellanweiss werden[2]).

## C. Der natürliche Anhydrit.

Aus den Beobachtungen am löslichen Anhydrit geht schon hervor, dass diese Modifikation sich dem gewöhnlichen, unlöslichen Anhydrit, welcher bekanntlich natürlich auftritt und auch durch starkes Erhitzen des Hydrats als sog. totgebrannter Gips erhalten werden kann, gegenüber als ein instabiler Körper verhält und sich, zumal in Berührung

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über physik. und theor. Chemie (2. Aufl.) **1**, 57.
[2]) Bull. de la Soc. Vaudoise des Sciences naturelles 1901, 455.

mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten bei Temperaturen, welche die Gipsbildung ausschliessen, sich in die unlösliche Modifikation verwandeln; bei längerer Berührung mit siedendem Wasser war dies der Fall und auch unterhalb 100° in Berührung mit Chlornatriumlösung. Schon von vornherein lässt sich also aussagen, dass die Kristallwassertension im Gips bei Bildung dieser Anhydritform (worauf sich wiederum unsere Bestimmungen gerichtet haben, weil diese Tension für Kenntnis der gegenseitigen Verwandlungen dieser Calciumsulfatformen von fundamentaler Bedeutung ist) wiederum grösser sein wird als diejenige, welche das Kristallwasser im Gips bei Umwandlung in löslichen Anhydrit zeigt, und dass es sich hier um eine noch tiefer liegende Umwandlungstemperatur, und zwar um die am tiefsten liegende beim Gips handeln wird.

## I. Kristallwassertension in Gips bei der Bildung des natürlichen Anhydrits.

Da die direkte Tensionsbestimmung bei dieser Gipsanhydritbildung sich vor der Hand aussichtslos zeigte, ist eine indirekte Bestimmungsmethode durch Feststellung der Umwandlungstemperatur von Gips in natürlichen Anhydrit bei Anwesenheit geeigneter Salzlösungen gewählt. Bei dieser Temperatur kommt nämlich die gesuchte Tension derjenigen der Salzlösung gleich, und bleibt also nur die letzte zu bestimmen übrig. Zwei in dieser Weise durchgeführte Tensionsbestimmungen mit verschiedenen Salzlösungen können dann an Hand der Rechnung zur Feststellung sämtlicher Tensionen (bei verschiedenen Temperaturen) verwendet werden.

### a. Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit, bei Anwesenheit von Chlornatrium (30°).

Die Wahl der Salze, in Berührung mit deren Lösung die Verwandlung von Gips in Anhydrit verfolgt wurde, war dadurch eingeschränkt, dass einerseits das betreffende Salz den Gips, zur Beschleunigung dessen Umwandlung, möglichst lösen muss, wodurch Sulfate und Calciumsalze ausgeschlossen waren; dann aber musste auch doppelte Zersetzung, Doppelsalzbildung und isomorphe Mischung, ausgeschlossen sein, und das betreffende Salz muss eine zur Anhydritbildung genügende wasserentziehende Wirkung ausüben bei leicht erreichbaren Temperaturen, also ziemlich leicht löslich sein, während die zwei zu wählenden Salze in dieser Beziehung auch möglichst weit auseinander liegen müssen. Nach einigen orientierenden Versuchen fiel die Wahl auf Chlornatrium und Natriumbromat.

Wesentlich war es, den Gips in der zur Umwandlung besonders geeigneten Form zu verwenden, welche bei Hydratation des Alabastergipses (S. 276) entsteht. Die Dilatometer wurden deshalb mit diesem Produkt, gemischt mit dem betreffenden Salz, beschickt, unter Anwendung der gesättigten Lösung dieses Salzes als Füllflüssigkeit. Nachdem sich dann bei gewöhnlicher Temperatur die die Gipsbildung begleitende Kontraktion vollzogen hat, ist das Dilatometer zur Beobachtung geeignet.

Dass in Berührung mit gesättigter Kochsalzlösung die Verwandlung von Gips in Anhydrit und umgekehrt sich verfolgen lässt, geht aus Beobachtungen von Hoppe-Seyler[1]) hervor, der, wie schon erwähnt, bei 125° Anhydritbildung feststellte und auch bei gewöhnlicher Temperatur die Rückverwandlung verfolgen konnte. Das Dilatometer aber erlaubte, diese Grenze weiter einzuschränken.

Ein erstes Dilatometer orientierte uns über die ohne allzu grossen Zeitaufwand feststellbare obere Grenze. Dasselbe zeigte nach der die Gipsbildung begleitenden Kontraktion (von 42 mm) ein rasches Ansteigen bei 70° (3 mm in 3 Minuten), langsamer bei 60° (34 mm in 21 Stunden), noch verfolgbar bei 50° (4 mm in 48 Stunden).

In einem zweiten Dilatometer wurde die Verwandlung bei 68° zu Ende geführt, um über deren Natur völlig im Klaren zu sein; die Anfangskontraktion war 136 mm, die Gesamtsteigung war 180 mm in 14 Tagen. Der von Chlornatrium befreite Inhalt zeigte sich dann durch Analyse als Anhydrit, unlöslich und mit Wasser nicht erhärtend.

In einem dritten Versuch wurde die Umwandlung bei 50° durchgeführt, in der Hoffnung, einen besser ausgebildeten Anhydrit zu bekommen, ohne wesentlichen Erfolg. Nach mehrern Wochen hatte sich die Ausdehnung vollzogen, der Inhalt war wie im vorigen Versuch, und die mikroskopische Beobachtung ergab wie damals rechtwinklige Formen.

Im vierten Dilatometer wurde die Rückverwandlung bei gewöhnlicher Temperatur (5—12°) unter Kontraktion (126 mm in zwei Monaten) verfolgt. Der Inhalt war wohlausgebildeter Gips, der nach unsern frühern Versuchen sich weniger zur Anhydritbildung eignet.

Wir sind also im letzten Versuch, zwecks weiterer Einschränkung der Grenzen zwischen 12 und 50°, dermassen vorgegangen, dass die Umwandlung zunächst bis zur Hälfte vollzogen wurde. An Hand der Gleichung:

$$CaSO_4 . 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$$

und unter Annahme der Molekularvolume bei 25°:

[1]) Pogg. Ann. **127**, 161 (1866).

| | | |
|---|---|---|
| g-Mol $CaSO_4.2H_2O$ | 74·3 ccm | |
| „ $CaSO_4$ | 47 „ | } 83 ccm |
| 2 g-Mol $H_2O$ | 36 „ | |

beträgt die Volumenzunahme pro g-Mole 8·7 ccm. Bei Bekanntheit der im Dilatometer vorhandenen Menge und des Durchmessers der Kapillare ist dann die durch die halbe Verwandlung veranlasste Steigung des Niveaus gegeben.

Die ursprüngliche Einstellung der beiden Dilatometer war:

$$N_1 = 84 + 1{\cdot}38\,t, \qquad N_2 = 112 + 2{\cdot}07\,t.$$

Die halbe Umwandlung würde nach Rechnung eine Niveausteigung von resp. 97 und 106 mm veranlasst haben, so dass die Einstellung bei halber Umwandlung folgenden Werten entspricht:

$$N_1' = 181 + 1{\cdot}38\,t, \qquad N_2' = 218 + 2{\cdot}07\,t.$$

Nunmehr liess man die Anhydritbildung bei 70° bis zu dieser Niveaueinstellung fortschreiten, und dann wurde von 5 zu 5° untersucht, unter Abwechslung der Dilatometer zur Zeitersparnis. Bei 15 und 20° zeigte sich eine allmähliche Senkung des Niveaus, die auch noch bei 25° langsam vor sich ging ($4^1/_2$ mm in 48 Stunden); bei 30° blieb, nach einem vorübergehenden Fallen um 3 mm in 10 Tagen, das Niveau wochenlang konstant; bei 35° konnte in 6 Tagen keine Änderung beobachtet werden; eine merkbare Steigung trat jedoch bei 36·7° ein (5 mm in 20 Tagen). Die Grenzen näher einzuschränken ist bei der befolgten Methode kaum möglich, und wir haben deshalb den Mittelwert 30° als Bildungstemperatur von Anhydrit bei Anwesenheit von Chlornatrium betrachtet.

Tension der gesättigten Chlornatriumlösung bei 30°. Die Bestimmung der Tension der gesättigten Chlornatriumlösung haben wir zur Feststellung der Gipsanhydrittension wieder aufgenommen, wiewohl schon von Wüllner, Tammann und Nicol hierauf bezügliche Daten vorlagen. Uns war es aber wesentlich um die gesättigte Lösung bei gleichzeitiger Sättigung an Gips, bezw. Anhydrit zu tun. Das Bremer-Froweinsche Tensimeter ist in der gewöhnlichen Weise benutzt, und die Werte wurden von 5 zu 5° ermittelt. Das Ergebnis ist mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{d\,l\,p}{d\,T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

geprüft und in einen einheitlichen Ausdruck zusammengebracht:

$$\log p = 8{\cdot}8352 - \frac{2262{\cdot}5}{T}.$$

Wir haben für die Kristallwassertension des Gipses bei der natürlichen Anhydritbildung den direkt beobachteten Wert 24 mm bei 30° angenommen.

| $t$ | $p_{(gef.)}$ | $p_{(ber.)}$ |
|---|---|---|
| 25° | 17·7 | 17·5 |
| 30 | 24 | 23·4 |
| 35 | 31·6 | 31 |
| 40 | 42·1 | 40·8 |
| 45 | 54·3 | 53 |
| 50 | 68·7 | 68·3 |
| 55 | 86·4 | 87·3 |
| 60 | 109·5 | 110·7 |
| 65 | 138·2 | 139 |
| 70 | 173·4 | 173·4 |

### b. Umwandlung von Gips in natürlichen Anhydrit bei Anwesenheit von Natriumbromat (50°).

In derselben Weise wurde jetzt mit Natriumbromat gearbeitet, unter Berücksichtigung der mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit dieses Salzes. Eine geeignete Menge wurde also im Dilatometer mit dem Gips gemischt, dann aber auch die durch das in Lösunggehen, bezw. sich Ausscheiden des Salzes veranlasste Volumenänderung beachtet; dieselbe unterscheidet sich von der die Gipsverwandlung begleitenden analogen Volumenänderung durch kurze Zeitdauer, wie ein gleichzeitiger Dilatometerversuch mit Natriumbromat und Lösung ohne Gips bewies.

Die Einstellung der beiden Dilatometer mit Gips waren:

$$N_1 = 165 + 1{\cdot}92\,t, \qquad N_2 = 250 + 1{\cdot}4\,t$$

vor der Umwandlung. Die berechnete Ausdehnung bei halber Umwandlung ergab für das Niveau in diesem Fall:

$$N_1' = 320 + 1{\cdot}92\,t, \qquad N_2' = 369 + 1{\cdot}4\,t.$$

Bei 80° wurde dann die halbe Umwandlung vollzogen.

Die Beobachtung wurde jetzt wieder in Intervallen von 5° gemacht unter Abwechslung der Dilatometer; das eine zeigte z. B. ein deutliches Steigen bei 68°, das andere während derselben Zeit bei 62·3° (2 mm in 10 Stunden), bei 59° war das Niveau erst nach 4 Tagen um 2 mm gestiegen, bei 54·6° erst in 19 Tagen um 3 mm. Ein deutliches Fallen zeigte sich bei 43·3° (3 mm pro Tag), während bei 49·7° anfangs in 2 Tagen ein Fallen um 2 mm beobachtet wurde, dann jedoch während 11 Tagen sich Konstanz einstellte. Die gesuchte Temperatur liegt also unweit 50°.

Tension der gesättigten Natriumbromatlösung bei 50°. Wiederum ist jetzt, zur Feststellung der Gipsanhydritbildung im obigen Versuch, die Tension der an Natriumbromat und Gips, bezw. Anhydrit gesättigten Lösung bestimmt mit dem nachfolgenden Resultat:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t =$ | 40° | 50·2° | 55° | 56° | 59·5° | 60° |
| $p =$ | 50·7 | 83·3 | 103·8 | 107·9 | 129·1 | 131·6 |

Es wurde darauf verzichtet, diese Daten durch eine Formel zusammenzufassen, da bei der zunehmenden Löslichkeit von Natriumbromat nicht mit einer konstanten Sättigungswärme ($q$) zu rechnen ist. Die Tension der Gipsanhydritbildung bei 50·2° ist dem gefundenen Werte 83·3 gleichgestellt.

### c. Thermodynamische Beziehung zwischen Tension und Temperatur.

Nach nunmehriger Feststellung der gesuchten Tension für zwei Temperaturen:

bei 30°: $p = 24$, bei 50·2°: $p = 83{\cdot}3$,

lässt sich an Hand der S. 266 entwickelten Beziehung:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T}$$

ein vollständiger Einblick in die Tensionsverhältnisse erzielen, der sich durch eine direkte Messung bestätigte. Dieselbe wurde bei 45° vorgenommen mit einem unter den günstigsten uns bekannten Umständen ausgeführten Tensimeterversuch, der allerdings noch mehrere Monate in Anspruch nahm. Zwei Tensimeter wurden mit durch Hydratation von Alabastergips des Handels erhaltenen Gips beschickt unter Zusatz einer geeigneten Chlornatriummenge in inniger Mischung. Die Anhydritbildung wurde bei 60° so weit durchgeführt, dass die Tension in einem Tensimeter bei 45° den berechneten Wert 61·4 mm nicht erreichte (derselbe war 59 mm), im andern übertraf (derselbe war 62·6 mm). Nach mehrmonatlichem Stehen bei 45° weist das eine Tensimeter einen Wert von 59·8, das andere von 61·4 an, im Mittel also 60·6, was von dem berechneten Wert unwesentlich differiert.

Die erwähnte Beziehung führte anderseits zu einer dritten Umwandlungstemperatur des Gipses unter Anhydritbildung bei einer Temperatur, welche sich zu 66° berechnete.

Dieses immerhin auffällige Resultat, dass sich Anhydrit schon bei so verhältnismässig tiefer Temperatur bildet, hat sich noch in anderer Weise bestätigen lassen:

Bei Annahme einer vollständigen Ionenspaltung in der gesättigten Lösung[1]) ist die Konzentration, bei Gips ($c$) und Anhydrit ($c'$), an fol-

[1]) Bei 100° zeigt nach einem Siedeversuch von Herrn Smits, wofür wir ihm hier bestens danken, die gesättigte Gipslösung eine Siedeerhöhung von 0·012—0·014°, im Mittel 0·013°, während nach Boyer-Guillon und Hulett die Löslichkeit

gende Beziehung gebunden:

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{Q}{4T^2}, \qquad \frac{dlc'}{dT} = \frac{Q'}{4T^2},$$

wenn $Q$ und $Q'$ die Präzipitationswärme eines kg-Mol darstellen, also:

$$Q - Q' = 2q,$$

und:

$$\frac{dlc}{dT} - \frac{dlc'}{dT} = \frac{q}{2T^2} = \frac{dlp}{dT} - \frac{dlp_w}{dT},$$

woraus:

$$l\frac{c}{c'} = l\frac{p}{p_w} + \text{konst.},$$

und da bei der Umwandlungstemperatur sowohl $c$ und $c'$ wie $p$ und $p_w$ gleich werden, entsteht: $c : c' = p : p_w$.

Nun sind neulich über die Löslichkeit von Gips bei hoher Temperatur Versuche von Boyer-Guillon[1]) angestellt, die sich offenbar zum Teil auf Anhydrit beziehen. Der Autor findet nämlich eine mit der Zeit abnehmende Löslichkeit, und erst von 151·2° an ist es ihm möglich, innerhalb 8 Stunden das Minimum zu erreichen, so dass sein Resultat folgendes ist:

| 100° | 119·7° | 134° | 151·2° | 169·6° | 200·4° |
|---|---|---|---|---|---|
| < 0·1648 | < 0·1007 | < 0·0698 | 0·0486 | 0·031 | 0·0155% |

Nehmen wir das bei der tiefsten Temperatur erhaltene Minimum als Grundlage: $c'_{151·2} = 0·0486$.

Aus einer nachher zu erwähnenden Formel, die bis 100° die Löslichkeit des Gipses befriedigend wiedergibt, geht hervor:

$$c_{151·2} = 0·1023,$$

also wird in der Formel:

$$\log p = \log p_w + B - \frac{A}{T},$$

$$B - \frac{A}{T} = \log\frac{p}{p_w} = \log\frac{c}{c_1} = 0·323.$$

Nehmen wir anderseits unsere meist zuverlässige direkte Tensionsbestimmung, die oben erwähnt ist für 45°:

$$p = 60·6, \qquad p_w = 71·362,$$

so wird:

$$-0·071 = \frac{A}{318} - B,$$

und:

$$A = 500, \qquad B = 1·486,$$

0·1648, resp 0·162, im Mittel 0·1634% beträgt. Bei einer molekularen Siedepunktserhöhung von 5·2 weist dies auf eine vollständige Spaltung in Ionen hin.

[1]) Ann. des Cons. des Arts et Métiers 1900.

wonach: $$\log p = \log p_w + 1{\cdot}486 - \frac{500}{T}.$$

Diese Formel, welche den Versuchen mit Chlornatrium und Natriumbromat nicht widerspricht, führt zu einer Umwandlungstemperatur von $63^1/_2{}^0$, die sicherer begründet erscheint als diejenige (66°), aus den Versuchen mit Chlornatrium und Natriumbromat allein erhaltene, weil letztere doch noch einen ziemlichen Spielraum zulässt.

## D. Anwendungen.

### I. Zusammenstellung und graphische Darstellung der Resultate.

Die im vorangehenden beschriebene Untersuchung hat sich, zur Kenntnis der Umwandlungen beim Gips und dessen wasserärmern Derivaten, wesentlich auf die Kristallwassertension dieses Hydrats gerichtet und ergab, dass, je nachdem es sich um die Umwandlung in Halbhydrat, löslichen Anhydrit oder gewöhnlichen Anhydrit handelt, mit einer verschiedenen Maximaltension $p_1$, $p_2$ und $p_3$ zu rechnen ist, welche in den drei Fällen durch folgende Ausdrücke wiedergegeben wird:

$$\log p_1 = \log p_w + 1{\cdot}493 - \frac{567{\cdot}7}{T} \text{ (Halbhydratbildung),}$$

$$\log p_2 = \log p_w + 1{\cdot}407 - \frac{514{\cdot}6}{T} \text{ (Bildung von löslichem Anhydrit),}$$

$$\log p_3 = \log p_w + 1{\cdot}486 - \frac{500}{T} \text{ (Bildung von gewöhnlichem Anhydrit).}$$

Zur graphischen Darstellung seien die in diesen Beziehungen enthaltenen Werte von 5 zu 5° berechnet und mit denjenigen für Wasser, sowie gesättigte Chlornatrium- und Chlormagnesiumlösung zusammengestellt.

Maximaltensionen.

| Temp. | Wasser | Gesättigte Lösung | | Gips bei der Bildung von | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $NaCl$ | $MgCl_2\,6\,H_2O$ | Halbhydrat | Lösl. Anh. | Gew. Anh. |
| 0° | 4·57 | 4·2 | 1·34 | 1·17 | 1·52 | 2·06 |
| 5 | 6·51 | 5·0 | 1·96 | 1·84 | 2·34 | 3·17 |
| 10 | 9·14 | 6·9 | 2·82 | 2·78 | 3·55 | 4·79 |
| 15 | 12·7 | 9·5 | 4·00 | 4·21 | 5·29 | 7·12 |
| 20 | 17·4 | 13·0 | 5·6 | 6·24 | 7·77 | 10·5 |
| 25 | 23·5 | 17·5 | 7·76 | 9·1 | 11·2 | 15·1 |
| 30 | 31·5 | 23·4 | | 12·7 | 16·1 | 21·6 |
| 35 | 41·8 | 31·0 | | 18·7 | 22·8 | 30·5 |
| 40 | 54·9 | 40·8 | | 26·3 | 31·8 | 42·5 |
| 45 | 71·4 | 53·0 | | 36·4 | 43·9 | 58·5 |

| Temp. | Wasser | Gesättigte Lösung $NaCl$ | Gesättigte Lösung $MgCl_2.6H_2O$ | Gips bei der Bildung von Halbhydrat | Gips bei der Bildung von Lösl. Anh. | Gips bei der Bildung von Gew. Anh. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 92 | 68·3 | | 50 | 59·9 | 79·7 |
| 55 | 118 | 87·3 | | 68 | 81·1 | 108 |
| 60 | 149 | 111 | | 91·4 | 108 | 143 |
| 65 | 187 | 139 | | 122 | 143 | $63^1/_2{}^0$ 175 |
| 70 | 233 | 173 | | 161 | 188 | |
| 75 | 289 | 214 | | 210 | 245 | |
| 80 | 355 | 263 | | 272 | 316 | |
| 85 | 433 | | | 350 | 404 | |
| 90 | 526 | | | 446 | 513 | |
| 95 | 634 | | | 565 | 93° 588 | |
| 100 | 760 | | | 711 | | |
| 105 | 906 | | | 888 | | |
| 110 | 1073 | | 107° | 971 | | |

Es sei bemerkt, dass die Tension der Chlornatriumlösung sich auf gleichzeitige Sättigung an Gips bezieht, bei der Chlormagnesiumlösung und beim Wasser ist dies nicht der Fall; die dafür notwendige Korrektion ist aber unwesentlich (für Wasser 0·05%), da sogar für die Chlornatriumlösung, welche Gips noch am meisten aufnimmt, auch ohne Gips von Euler-Chelpin derselbe Wert 17·7 bei 25° gefunden worden[1]) war (der oben angegebene 17·5 ist aus der Formel S. 284 berechnet).

Die Fig. 1 S. 271 gibt obige Zahlen wieder, unter Abänderung der Skala für die Tension bei 35 und bei 80° in einer Weise, die ohne weiteres ersichtlich ist. Jeder Umwandlungstemperatur entspricht ein Schnittpunkt zweier Tensionskurven, also Umwandlung von Gips in:

1. Natürlichen Anhydrit: $63^1/_2{}^0$ und 175 mm,
   bei Anwesenheit von Chlornatrium: 36°:
2. Löslichen Anhydrit: 93° und 588 mm,
   bei Anwesenheit von Chlornatrium: 62°;
3. Halbhydrat: 107° und 971 mm,
   bei Atmosphärendruck (Siedepunkt): $101^1/_2{}^0$,
   bei Anwesenheit von Chlornatrium: 76°,
   „ „ „ Chlormagnesium: 11°.

## II. Die Hydratationswärme.

Die Hydratationswärme ($q$) der ganz oder teilweise entwässerten Gipsformen sind den obigen Gleichungen:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T}$$

[1]) Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akad. der Wissensch. 1900, 1018.

zu entnehmen, worin: $q = 4{\cdot}605\,B.$

für den löslichen Anhydrit ist eben $B$ in dieser Weise aus Thomsens Versuch berechnet. So wird erhalten:

$H_2O + {}^1/_3(CaSO_4)_2H_2O = {}^2/_3\,CaSO_4.2\,H_2O + 2614$ Kal. $(q_1)$,
$H_2O + {}^1/_2\,CaSO_4 = {}^1/_2$ „ $+ 2370$ „ $(q_2)$ (lösl. Anh.),
„ „ $= {}^1/_2$ „ $+ 2303$ „ $(q_3)$ (nat. Anh.).

Hieraus berechnet sich dann die entsprechende Grösse für die Hydratation des Anhydrits unter Bildung von Halbhydrat ($q_4$ und $q_5$, je nachdem es sich um löslichen oder gewöhnlichen Anhydrit handelt) indem für einen Cyklus von Reaktionen, der zum ursprünglichen Zustand zurückführt, die Wärmesumme gleich Null ist:

| | | |
|---|---|---|
| $2\,CaSO_4.2\,H_2O$ | $= 2\,CaSO_4 + 4\,H_2O$ | $-4\,q_2$ |
| $(CaSO_4)_2H_2O + 3\,H_2O$ | $= 2\,CaSO_4.2\,H_2O$ | $3\,q_1$ |
| $H_2O + 2\,CaSO_4$ | $= (CaSO_4)_2H_2O$ | $q_4$ |
| | $0 = 0$ | $q_4 + 3q_1 - 4q_2 = 0$ |
| | | $q_4 = 4q_2 - 3q_1$ also: |

Bildung von Halbhydrat aus löslichem Anhydrit:

$$q_4 = 4{\cdot}2370 - 3{\cdot}2614 = 1638,$$

Bildung von Halbhydrat aus unlöslichem Anhydrit:

$$q_5 = 4{\cdot}2303 - 3{\cdot}2614 = 1370.$$

Dann ergibt sich schliesslich für die Umwandlungswärme von löslichem in gewöhnlichen Anhydrit pro kg-Mol:

$$2\,(2370 - 2303) = 134,$$

eine Zahl, die selbstverständlich nur dem Zeichen und der Ordnung nach als richtig zu betrachten ist.

### III. Die Löslichkeitsverhältnisse.

Wie die Tensionsbestimmungen an Gips eine Art von Kraftprobe sind auf dasjenige, was diesbezüglich bis jetzt erreichbar ist, so sind es auch, oder vielleicht noch in höherm Grade, die Löslichkeitsbestimmungen. Wohl an keinem Körper ist diesbezüglich bis jetzt so viel herumgearbeitet worden, wie am Gips, und dennoch ist die Aufgabe bis jetzt sehr unvollständig gelöst. Durch die nunmehr erzielte Feststellung der Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen in Betracht kommenden Hydrate und Anhydride ist ein Einblick gewonnen, der vielleicht nützlich sein kann.

#### a. Stabile Sättigung.

Löslichkeit von Gips bis $63^1/_2{}^0$. Schon die einfachen Bestimmungen der Löslichkeit von Gips zeigten noch vor kurzem keine grosse

Übereinstimmung, bis Hulett[1]) nachwies, dass die Korngrösse einen erheblichen (bis zu 20 % gehenden) Einfluss haben kann, und feine Verteilung die Löslichkeit erhöht[2]). Die normale Löslichkeit, welche sich allmählich oder bei Anwendung von Marienglas in dünnen Scheiben ziemlich bald einstellt, zeigt das bekannte Löslichkeitsmaximum bei 37° mit 0·2097 % $CaSO_4$ (g auf 100 ccm) und bei 100° 0·162. Wir wollen diese beiden Zahlen als Grundlage wählen. Dies erwähnte Maximum hängt damit zusammen, dass die Präzipitationswärme ($Q$ pro kg-Mol) mit der Temperatur abnimmt und unterhalb 37° positiv, oberhalb negativ ist; nehmen wir diese, durch die Differenz der spezifischen Wärme von Gips und Wasser, getrennt und als Lösung, veranlasste Änderung in erster Annäherung als eine lineare Temperaturfunktion an, so entsteht:

$$Q_T = Q_0(310 - T),$$

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{Q_0(310 - T)}{4T^2},$$

worin $c$ die Konzentration der Gipslösung und:

$$lc = A' - \frac{Q_0}{4}\left(\frac{310}{T} + lT\right),$$

oder:

$$\log c = A - B\left(\frac{134{\cdot}7}{T} + \log T\right),$$

worin für:

$$c_{37} = 0{\cdot}2097, \quad c_{100} = 0{\cdot}162, \quad A = 46{\cdot}8675, \quad B = 16{\cdot}25.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit Huletts Daten:

| 0° | 10° | 18° | 25° | 30° | 35° | 40° | 45° | 55° | 65·3° | 75° | 100° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1759 | 0·1929 | 0·2016 | 0·208 | 0·2091 | 0·2096 | 0·2097 | 0·2084 | 0·201 | 0·1932 | 0·1848 | 0·162 | (gef.) |
| 0·1826 | 0·1953 | 0·2027 | 0·2074 | 0·2097 | 0·2097 | 0·2097 | 0·209 | 0·2043 | 0·1975 | 0·1883 | 0·162 | (ber.) |

Die Abweichungen sind, mit Ausnahme der Zahl bei 0°, ganz unwesentlich.

Löslichkeit von Anhydrit oberhalb $63^1/_2{}^0$. Ist $63^1/_2{}^0$ die Bildungstemperatur von Anhydrit, so ist dabei dessen Löslichkeit derjenigen des Gipses gleich. Von hierab ändert sich dann der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit sprungweise als Folge der geänderten Präzipitationswärme; ist dieselbe für Gips pro kg-Mol $Q$, für Anhydrit $Q'$, so haben wir, unter Annahme einer vollständigen Ionenspaltung:

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901); **42**, 577 (1903). — Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 667.

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{Q}{4T^2} \quad \text{und} \quad \frac{dlc'}{dT} = \frac{Q'}{4T^2},$$

also:

$$\frac{dlc}{dT} - \frac{dlc'}{dT} = \frac{Q - Q'}{4T^2},$$

worin $Q - Q'$ die Hydratationswärme des Anhydrits unter Aufnahme von 36 kg Wasser, also 4606 (Seite 290) ist; nehmen wir dieselbe in erster Annäherung als konstant an, so wird:

$$\log c - \log c' = -\frac{500}{T} + \text{Konst.},$$

worin für $T = 336{\cdot}5$ nunmehr $c = c'$ wird, also:

$$\text{Konst.} = 1{\cdot}486.$$

Der Ausdruck für Gips:

$$\log c = 46{\cdot}8675 - 16{\cdot}25\left(\frac{134{\cdot}7}{T} + \log T\right)$$

verwandelt sich demnach zu folgendem Ausdruck für Anhydrit:

$$\log c' = 45{\cdot}3815 - 16{\cdot}25\left(\frac{103{\cdot}9}{T} + \log T\right).$$

Derselbe deckt sich ziemlich befriedigend mit den früher erwähnten (Seite 287) Zahlen von Boyer-Guillon und gibt für die höchste von diesem untersuchte Temperatur 200·4° eine Löslichkeit von 0·02, statt des gefundenen 0·0155, eine Abweichung, die bei einer so grossen Extrapolation nicht befremdet.

### b. Metastabile Sättigung.

In entsprechender Weise lässt sich für die Löslichkeit des Halbhydrats ein Ausdruck erhalten unter Zugrundelegung der Hydratationswärme (3921 für 27 kg Wasser nach Seite 290) und der Umwandlungstemperatur 107°, danach wären:

$$\log c - \log c' = -\frac{425{\cdot}8}{T} + 1{\cdot}12,$$

und:

$$\log c' = 45{\cdot}7475 - 16{\cdot}25\left(\frac{108{\cdot}5}{T} + \log T\right).$$

Während die oben erwähnte Bestimmung von Boyer-Guillon bei 100° (0·1648) sich offenbar auf Gips bezieht (0·162 nach Hulett), handelt es sich wahrscheinlich bei derjenigen für 119·7° um dieses Halbhydrat (was auch Johnston im bei 121° arbeitenden Dampfkessel fand) mit 0·1007, statt des berechneten 0·127. Derselbe Ausdruck erklärt auch die grosse Löslichkeit des Halbhydrats bei gewöhnlicher Temperatur, welche nach Marignac bei 25° sogar 1 % $CaSO_4$ erreicht. Dass

der Ausdruck hier jedoch den quantitativen Verhältnissen nicht mehr entspricht, liegt wohl an der unvollständigen Ionenspaltung in so konzentrierter Lösung. Nach Hulett ist sogar bei 25° die gesättigte Gipslösung ($\mu = 144{\cdot}5$; $\mu_\infty = 270$) nur zur Hälfte elektrolytisch dissociiert.

### IV. Die Verwandtschaft.

Sucht man in der Verwandtschaft ein Mass für die Reaktionsrichtung, derart dass das Vorzeichen diese Richtung angibt, und der Nullwert dem Gleichgewicht entspricht, dann ist wohl die Arbeit, welche eine Reaktion leisten kann, als geeignetes Mass zu betrachten[1]); dieselbe deckt sich mit dem von Helmholtz[2]) eingeführten Begriff der „freien Energie", und diese ist wiederum verwandt mit schon früher von Massieu, dann von Gibbs eingeführten mathematischen Funktionen. Die nunmehr beim Gips u. s. w. gesammelten Beobachtungen bieten eine Gelegenheit, die Vorzüge einer Betrachtung von der Seite dieses Verwandtschaftsbegriffs darzutun. Die Arbeit, welche eine Reaktion leisten kann, misst sich, falls diese Reaktion vor sich geht, unter Besiegung des Maximalwiderstands, welche sie noch besiegen kann; sie findet dann bekanntlich reversibel statt und leistet dabei eine Arbeit, die nicht abhängig von der Art des Vorgangs, ob direkt oder indirekt, ist und nur vom Anfangs- und Endzustand. Wird diese Arbeit z. B. für die Wasserbindung durch Calciumsulfat bestimmt, und gehen wir vom kg-Mol Wasser aus, um schliesslich bei der entsprechenden Gipsmenge anzugelangen. Das Wasser wird dann bei seiner Maximaltension $p_w$ verdampft, dann die Tension auf diejenige des Hydrats $p$ reversibel vermindert und schliesslich kondensiert, bei $p$ in Berührung mit der Wasser aufnehmenden Salzform; die verwendete Arbeit in Kalorien ist dann:

$$E = 2\,Tl\frac{p_w}{p},$$

und da den Tensionsbeziehungen die Form:

$$\log p = \log p_w + A - \frac{B}{T}$$

gegeben ist, entsteht:

$$E = 2\,Tl\frac{p_w}{p} = 4{\cdot}605\,T\log\frac{p_w}{p} = 4{\cdot}605\,T\left(\frac{B}{T} - A\right),$$

worin die Hydratationswärme $q$:

---

[1]) Van't Hoff, Études de dynamiques chimique S. 177.

[2]) Ostwalds Klassiker. Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, S. 51.

$$q = 4{\cdot}605\,B,$$

also: $$E = q - 4{\cdot}605\,AT.$$

Dies ist offenbar die einfachste lineare Form, welche den Gleichgewichtsbedingungen gegeben werden kann. Sie hat für die verschiedenen Fälle folgende Zahlenwerte:

Bildung von Gips aus Halbhydrat:

$E_1 = 2614 - 6{\cdot}875\,T = 737 - 6{\cdot}88\,t$, $\quad E_1 = 0$, $\quad t = 107$;

Bildung von Gips aus löslichem Anhydrit:

$E_2 = 2370 - 6{\cdot}478\,T = 602 - 6{\cdot}48\,t$, $\quad E_2 = 0$, $\quad t = 93$;

Bildung von Gips aus gewöhnlichem Anhydrit:

$E_3 = 2303 - 6{\cdot}843\,T = 435 - 6{\cdot}84\,t$, $\quad E_3 = 0$, $\quad t = 63{\cdot}5$.

Hieraus berechnet sich dann die entsprechende Grösse für die Bildung von Halbhydrat aus löslichem und gewöhnlichem Anhydrit $E_4$ und $E_5$, indem für einen Cyklus von Reaktionen, die zum ursprünglichen Zustand zurückführen, die Arbeitssumme (sowie auch die Wärmesumme) gleich Null ist:

| | |
|---|---|
| $2\,CaSO_4.2\,H_2O = 4\,H_2O + 2\,CaSO_4$ | $-4\,E_2$ |
| $(CaSO_4)_2H_2O + 3\,H_2O = 2\,CaSO_4.2\,H_2O$ | $3\,E_1$ |
| $H_2O + 2\,CaSO_4 = (CaSO_4)_2H_2O$ | $E_4$ |
| $0 = 0$ | $E_4 + 3\,E_1 - 4\,E_2 = 0$ |

$E_4 = 4\,E_2 - 3\,E_1$, also:

Bildung von Halbhydrat aus löslichem Anhydrit:

$E_4 = 197 - 5{\cdot}28\,t$, $\quad E_4 = 0$, $\quad t = 37$;

Bildung von Halbhydrat aus gewöhnlichem Anhydrit:

$E_5 = -471 - 6{\cdot}72\,t$, $\quad E_5 = 0$, $\quad t = -70$.

Tragen wir diese Werte in Fig. 2 ein, so bekommen wir ein anschauliches Bild von sämtlichen nunmehr aufgeklärten Verhältnissen und Einblick in einige weitere Schlussfolgerungen.

### a. Die Umwandlungstemperaturen.

Die drei untersuchten Hauptumwandlungstemperaturen, wobei Gips sein Wasser abspaltet unter Bildung von Halbhydrat, löslichem oder unlöslichem Anhydrit, zeigen sich als Schnittpunkte $A$, $B$ und $C$ mit der horizontalen Achse, worin die Verwandtschaft von den wasserärmern Formen zu Wasser negativ wird.

Eine vierte Umwandlungstemperatur $D$ zeigt sich bei 36° und deutet auf die Möglichkeit der Wasserabspaltung aus dem Halbhydrat unter Bildung von löslichem Anhydrit hin. Vielleicht liesse sich diese Temperatur bestimmen als diejenige, wobei der lösliche Anhydrit mit

Wasser kein Halbhydrat mehr bildet, was nach den Versuchen von Cloëz[1]) bei gewöhnlicher Temperatur nach kalorimetrischen Beobachtungen wohl der Fall ist. Noch ein zweiter Weg ist denkbar, indem von 36° an Halbhydrat die Maximaltension des Wasserdampfs zeigen kann, falls dort die Umwandlungstemperatur liegt. Sehr wahrscheinlich hängt damit die hohe Tension zusammen, welche Donnan (Seite 259) bei 72° beobachtete und dieser Maximaltension nahe kam.

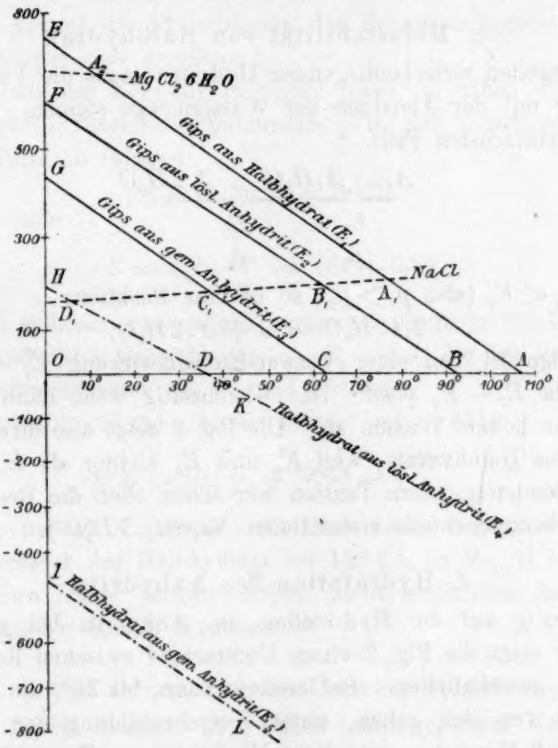



Fig. 2.

Eine fünfte Umwandlungstemperatur, von Halbhydrat in gewöhnlichen Anhydrit, liegt unterhalb 0° und fällt ausser den Bereich von Fig. 2.

## b. Die Tensionen.

Sowie die Verwandtschaft sich aus der Tension berechnen liess, lässt sich auch umgekehrt verfahren, und so hängen $E_4$ und $E_5$ mit den respektiven Maximaltensionen von Halbhydrat (mit löslichem und un-

[1]) Bull. de la Soc. Chim. 1903, 172.

löslichem Anhydrit zusammen), indem:

$$2\,Tl\,\frac{p_w}{p} = E_4 \text{ oder } E_5.$$

Es berechnet sich hieraus, wie zu erwarten, für Halbhydrat löslichen Anhydrit z. B. eine Tension, die schon bei 36° derjenigen des gesättigten Wasserdampfes gleich kommt und also eine sehr hohe ist, der wie erwähnt Donnan auf der Spur war.

### c. Metastabilität von Halbhydrat.

Bei stabilen zwischenliegenden Hydraten muss die Verwandtschaft zu Wasser mit der Abnahme der Wassermenge steigen. Nehmen wir z. B. den einfachsten Fall:

$$\underbrace{A \quad A.H_2O}_{E_1} \quad \underbrace{A.2H_2O}_{E_2}$$
$$p_1 \qquad p_2$$

und ist $E_1 < E_2$ (also $p_1 > p_2$), so ist eine Reaktion:

$$2A.H_2O = A + A.2H_2O,$$

welche Folge ist von einer Verwandtschaftswirkung $E_2 - E_1$, immer möglich, da $E_2 - E_1$ positiv ist. Gleichzeitig weist dann das andere Hydrat eine höhere Tension auf. Die Fig. 2 zeigt also direkt die Metastabilität des Halbhydrats, weil $E_4$ und $E_5$ kleiner als $E_1$ sind. Von der begleitenden grössern Tension war schon oben die Rede; sie zeigt sich auch beim ebenfalls metastabilen $Na_2SO_4.7H_2O$[1]).

### d. Hydratation des Anhydrits.

In Bezug auf die Hydratation des Anhydrits bei gewöhnlicher Temperatur zeigt die Fig. 2 einen Unterschied zwischen löslichem Anhydrit und gewöhnlichem. Bei ersterm kann, bis 36°, die Hydratation stufenweise vor sich gehen, unter Zwischenbildung von Halbhydrat. Aus Cloëz'[2]) Versuchen geht diese Möglichkeit als Tatsache hervor, indem bei 145° entwässerter Gips in Wasser eine plötzliche Wärmeentwicklung zeigt, sobald der Wassergehalt unter 7·6 % gesunken ist; auch nimmt in Berührung mit Luft dieses Anhydrit schnell Wasser auf bis zur ungefähren Grenze 8 % (etwas mehr als dem Halbhydrat mit 6·2 % entspricht, wohl weil auch etwas Gips sich bildet, resp. vom Anfang an vorhanden ist). Beim Anhydrit ist diese Zwischenbildung ausgeschlossen, und der Gedanke liegt nahe, dass diese negative Verwandtschaft bei

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über physik. und theoret. Chem. (2. Aufl.) 1, 62.
[2]) Bull. de la Soc. Chim. 1903, 170 und 172.

der ersten Wasseraufnahme den Anhydrit vor der Verwandlung in Gips wesentlich schützt[1]); bei Berührung mit flüssigem Wasser kann derselbe offenbar vor sich gehen unter Bildung einer an Gips übersättigten Lösung, denn nach S. 287 muss der Anhydrit bedeutend löslicher sein als Gips.

### e. Erniedrigung der Abbindetemperatur durch Fremdkörper.

Viertens kommt die Erniedrigung der Entwässerungstemperaturen durch Fremdkörper zum Ausdruck.

Nehmen wir das Kochsalz in erster Linie, so haben wir nur die S. 285 erwähnten Tensionsbestimmungen $p$ in der gesättigten Lösung in folgende Form zu bringen:

$$\log p = \log p_w - 0{\cdot}129$$

und erhalten dann:

$$E = 2Tl\frac{p_w}{p} = 162 + 0{\cdot}59\,t,$$

welcher Wert sich als eine nahezu horizontale Linie in die Fig. 2 eintragen lässt und durch Schnittpunkte $C_1$, $B_1$ und $A_1$ die drei erniedrigten Umwandlungstemperaturen 35, 62 und 76° zeigt.

Für Magnesiumchlorid gibt die Formel auf S. 271:

$$\log p = \log p_w + 0{\cdot}055 - \frac{160{\cdot}1}{T}$$

eine ebenfalls nahezu horizontal verlaufende Linie, die auf die niedrige Bildungstemperatur des Halbhydrats bei 11° ($A_2$ in Fig. 2) hinweist.

Die andern früher mitbetrachteten nicht gesättigten Salzlösungen liessen sich gleich einfach eintragen.

### f. Einfluss vom Druck auf die Umwandlungstemperatur.

Da die Arbeit bekannt ist, welche eine gegebene Verwandlung im Gebiet der Gipsgruppe leisten kann, lässt sich auch der Einfluss des mechanischen Drucks verfolgen. Eine von Volumenverminderung $\Delta V$ begleitete Verwandlung wird offenbar durch Steigerung des Drucks begünstigt, indem der Druck dabei eine Arbeit

$$AP\Delta V$$

in Kalorien ausüben kann ($P$ in kg pro qm; $\Delta V$ in cbm; $A = {}^1/_{425}$). Ist die entgegengesetzte Umwandlung im stande, eine Arbeit $E$ zu leisten, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$E = AP\Delta V.$$

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen etc. (2. Aufl.) 1, 209.

Wir wollen dieselbe auf die Frage der Anhydritbildung aus Gips anwenden und haben dann:

$$E = 435 - 6{\cdot}84\,t$$

für die Arbeit, welche die Bindung eines kg-Mol. Wassers in Anhydrit, unter Entstehung von Gips, leisten kann.

Nehmen wir für die Mol.-Vol. bei 25°:

| | Molek.-Gew. | Spez. Gew. | Molek.-Vol. | |
|---|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ | 136·16 | 2·97 | 45·85 | 81·99 |
| $2H_2O$ | 2 . 18·016 | 0·997 | 2 . 18·07 | |
| $CaSO_4.2H_2O$ | 172·19 | 2·32 | 74·22 | |

so findet bei Gipsbildung eine Kontraktion statt (0·00389 cbm pro kg-Mol. $H_2O$), dieselbe wird also vom Druck begünstigt und kann auch oberhalb der sonstigen Bildungstemperatur (63·5°) stattfinden, und zwar entspricht 1° Erhöhung in Atmosphären ($n$):

$$6{\cdot}84 = {}^1/_{425}\,10333.0{\cdot}00389\,n$$
$$n = 72.$$

Wird der Druck so ausgeübt, dass das Wasser seitlich ausfliessen kann, so ist die Anhydritbildung von Kontraktion begleitet (0·01419 cbm pro kg-Mol. $H_2O$); nunmehr wird diese vom Druck begünstigt, und die Bildungstemperatur des Anhydrits erniedrigt sich unter diesen Umständen 1° durch folgenden Druck in Atmosphären:

$$6{\cdot}84 = {}^1/_{425}\,10333.0{\cdot}01419\,n$$
$$n = 20.$$

### IV. Der hydraulische oder sogenannte Estrichgips.

Vollständigkeitshalber ist schliesslich noch die technisch wichtige Gipsform untersucht, welche gewöhnlich als hydraulischer oder Estrichgips bezeichnet wird. Man erhält denselben durch Brennen des natürlichen Gipses $CaSO_4.2H_2O$. Während bei dessen Verarbeitung auf Stuckgips $(CaSO_4)_2H_2O$, dem sogenannten Gipskochen, die Temperatur von 120—130° nicht überschritten wird, werden beim Estrichbrennen höhere Temperaturen angewandt. Dementsprechend ist das Produkt wasserfrei, doch haben wir es nicht mit sogenanntem totgebranntem Gips zu tun, da die Fähigkeit zum Binden von Wasser noch nicht verloren gegangen ist. Dennoch ist die Dauer des Abbindens eine weit grössere als beim Stuckgips; dieser erhärtet ja bekanntlich in etwa einer Viertelstunde, indes ein Festwerden des Estrichs erst nach einigen Tagen erfolgt, und bis zur vollständigen Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wassermenge Wochen vergehen.

### a. Zusammensetzung und Struktur des Estrichgipses.

Einige Andeutungen in der Literatur legten die Vermutung nahe, dass man es in diesem Estrichgips mit einem basischen Sulfat zu tun habe[1]). Deshalb wurde zunächst ein Handelsestrichgips analysiert; es ergab sich:

38·6 % $CaO$, 54·3 % $SO_3$ und fremde Bestandteile[2]).

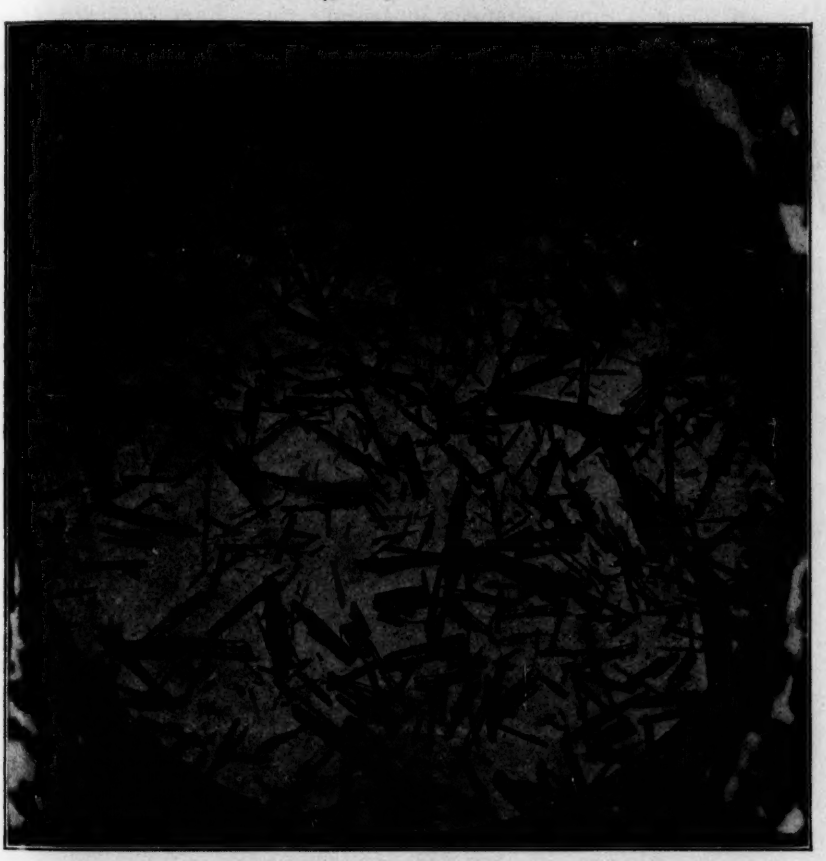


Fig. 3.

[1]) Zulkowsky (Tonwarenindustrie-Zeitung (23) **2**, 1250) teilt mit, dass sich Gips im Perrotschen Ofen verhältnismässig leicht unter Bildung von Kalk und Abgabe von schwefliger Säure und Sauerstoff verwandeln lässt. Raoult legte 1881 (Compt. rend. **92**, 1110 und 1457) der französischen Akademie Abgüsse vor, die aus basischem Calciumkarbonat angefertigt waren; diese waren den Gipsabgüssen ähnlich, jedoch bedeutend härter.

[2]) Etwas Schwefelcalcium ist meistens vorhanden, daneben in Kali unlösliche Rückstände.

Daraus berechnet sich das Verhältnis $CaO : SO_3$ in Molekülen zu 1·01 : 1. Das Produkt ist also Calciumsulfatanhydrit ohne wesentlichen Kalküberschuss. Noch auf anderm Wege konnten wir das Vorhandensein von nur geringen Kalkmengen nachweisen: 1·134 g Substanz wurden mit 75 ccm 0·425 normaler Kalilauge $3^1/_2$ Stunden lang gekocht, dann 125 ccm Salzsäure von gleicher Normalität zugesetzt, wobei alles bis auf kleine Verunreinigungen in Lösung ging. Zum Zurücktitrieren

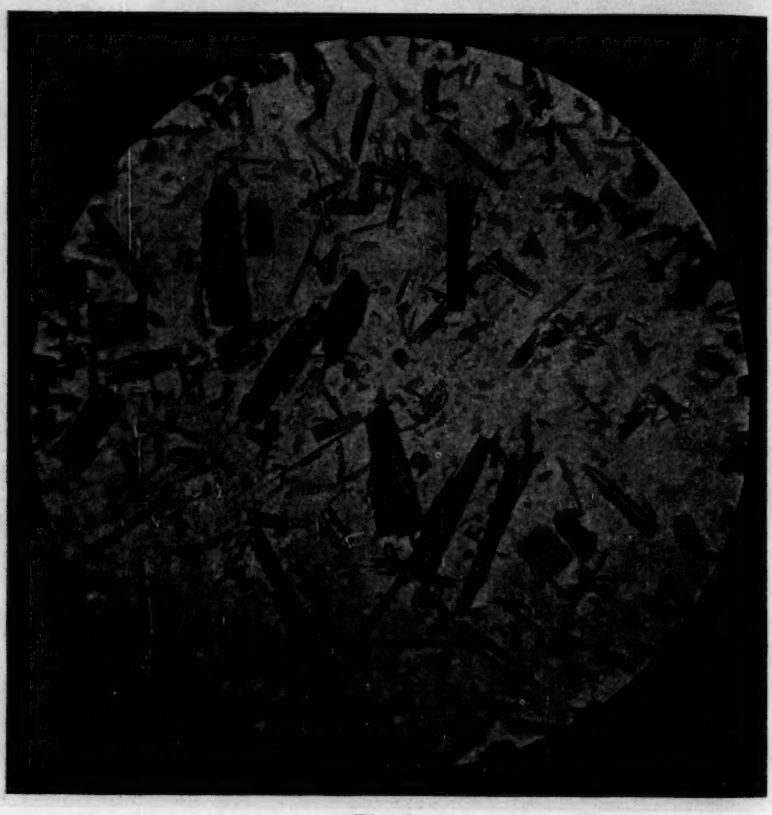


Fig. 4.

waren jetzt von der Kalilauge 47·8 ccm notwendig, was also auf einen freien Kalkgehalt hinweist, der $125 - (75 + 47{\cdot}8) = 2{\cdot}2$ ccm entspricht, im Gewicht 0·026 g oder etwa 2 % vom Ganzen.

Nach dieser Feststellung der Zusammensetzung blieb nur die Frage zu beantworten, wie sich der Estrichgips zu den beiden bekannten Modifikationen des Calciumsulfatanhydrits, dem natürlichen und dem löslichen Anhydrit verhält.

Von vornherein könnte man vermuten, dass der Estrichgips kein einheitliches Produkt sei, sondern eine Mischung der beiden Anhydritformen. Diese Auffassung fand sich jedoch nicht bestätigt; vielmehr scheinen die beiden Formen durch eine ununterbrochene Reihe Zwischenglieder verbunden zu sein. Eine erste diesbezügliche Andeutung gab uns die mikroskopische Untersuchung. Der Estrichgips besteht, wie Fig. 3 zeigt, aus deutlich erkennbaren Nadeln; diese haben die

Fig. 5.

Form des kristallinischen Halbhydrats, wie Fig. 4 an einem mit Salpetersäure dargestellten Präparat zu erkennen gibt. Der Gips sieht offenbar ganz anders aus, wie Fig. 5 zeigt.

Nur ist der Estrichgips vom Halbhydrat dadurch verschieden, dass derselbe wasserfrei ist, und so handelt es sich denn in Fig. 3 wesentlich um Pseudomorphosen nach Fig. 4. Angesichts dieser auffallenden kristallinischen Beschaffenheit haben wir bei der Untersuchung nicht

nur den Einfluss der Brenntemperatur, sondern auch den möglichen Einfluss dieses Faktors verfolgt.

### b. Einfluss der Brenntemperatur auf die Abhärtung des Estrichgipses.

Zur Beurteilung der Abhärtungsfähigkeit empfiehlt sich zwar in erster Linie das Verfolgen des Vorgangs selber, wie dieser in der Praxis sich vollzieht, und wir haben auch nicht versäumt, dasselbe in kleinem Massstabe zu tun, jedoch stellt sich dabei alsbald das Bedürfnis nach einem Verfahren ein, das diese Abhärtung schärfer quantitativ zu verfolgen erlaubt, und als solches haben wir die Volumenänderung beim Abhärten und die Wägung der aufgenommenen Wassermengen angewendet.

1. Volumenänderung beim Abhärten. In schon früher (S. 272) beschriebenem Apparat wurde bei 25° eine bekannte Menge Estrichgips mit Gipswasser zusammengebracht und an einer kalibrierten Kapillare die Kontraktion verfolgt.

| Zeit | Niveau in mm | Zeit | Niveau in mm |
|---|---|---|---|
| 1 Min. | 405 | 8 Tage 6 Stdn. | 322 |
| 6 „ | 395 | 9 „ 22 „ | 314 |
| 11 „ | 393 | 11 „ | 309 |
| 16 „ | 392 | 14 „ | 301 |
| 45 „ | 390 | 15 „ | 297 |
| 100 „ | 388 | 16 „ | 295 |
| 430 „ | 383 | 17 „ | 292 |
| 1 Tag | 370 | 18 „ | 290 |
| 1 „ 7 Stdn. | 365 | 19 „ | 288 |
| 3 Tage | 349 | 20 „ | 285 |
| 4 „ 4 Stdn. | 342 | 21 „ | 282 |
| 5 „ | 338 | 22 „ | 279 |
| 7 „ | 327 | 53 „ | 243 |

Die beobachtete Volumenverminderung entspricht der Erwartung bei Berücksichtigung der Molekularvolume nach S. 298:

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O \qquad \Delta V = -7{\cdot}77.$$

Die gefundene Volumenverminderung genügte auch quantitativ dieser Forderung, indem 11·63 g Estrichgips eine Kontraktion von 0·63 ccm veranlassten, also 0·054 pro Gramm, während 0·057 sich berechnet. Es sei hinzugefügt, dass ebenso der Wassergehalt der entstandenen Masse (20·6 %) der totalen Verwandlung in Gips (mit 20·9 %) entsprach. Diese Beobachtung ist vollständig im Einklang mit der schon oben erwähnten Auffassung, dass Estrichgips ein einheitliches Produkt darstellt und kein

Gemenge von löslichem und gewöhnlichem Anhydrit; letzterer wäre in der angegebenen Zeit nicht in Gips verwandelt.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir dann den Einfluss verfolgt, den die Brenntemperatur auf die Abbindefähigkeit hat. Besonders haben wir dabei die sich widersprechenden Angaben geprüft[1]), ob die Bildung des abbindbaren Estrichgipses bei einer Temperatur vor sich geht, welche höher liegt als diejenige, bei der das Totbrennen erfolgt, oder ob bei ansteigender Temperatur die Bindefähigkeit allmählich verloren geht[2]). Diese Entscheidung ist wichtig, denn nach der ersten Angabe würde ein totgebrannter Gips und auch wohl der natürliche Anhydrit durch geeignetes Brennen Bindefähigkeit bekommen können. Schon jetzt sei jedoch bemerkt, dass wir nur eine regelmässige Abnahme der Bindefähigkeit mit steigender Brenntemperatur beobachtet haben.

In dieser Beziehung wurde schon früher gefunden, dass ein bei 150° dargestellter Anhydrit noch schneller abhärtet als Stuckgips (Seite 276), und aus den früher erwähnten Versuchen von Cloëz (Seite 295) geht hervor, dass diese fast momentane Wasserbindung auf Bildung von Halbhydrat beruht. Vom eigentlichen Brennen kann dann erst oberhalb 190° die Rede sein, denn erst dann entwickelt sich aus Halbhydrat das Wasser mit einer technisch brauchbaren Geschwindigkeit. Deshalb wurden in erster Linie Proben wohlkristallisierten (mit Salpetersäure aus Gips erhaltenen) Halbhydrats bei 200° und bei 300° je 10 Stunden erhitzt. Der Volumenversuch zeigte in letzterer eine Abnahme der Bindefähigkeit:

200°. 2·624 g. Kapillare: 1 mm = 0·00382 ccm.

| Zeit | 1 Min. | 6 Min. | 26 Min. | 85 Min. | 172 Min. | 23½ St. | 46 Stdn. | ∞[3]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Niveau in mm | 491 | 481 | 472 | 464 | 463 | 459 | 456 | 456 |

300°. 2 g. Kapillare: 1 mm = 0·00323 ccm.

| Zeit | 1 Min. | 20 Min. | 28 Min. | 86 Min. | 122 Min. | 7 Stdn. | 21 Stdn. | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Niveau in mm | 506 | 500 | 499 | 496 | 495 | 493 | 487 | 472 |

Es zeigt sich, dass der bei 300° erhitzte Gips langsamer abbindet, als der bei 200° erhitzte; nach 23½ Stunden z. B. sind im erstern Fall 92 %, im letztern nach 21 Stunden erst 56 % abgebunden.

Da diese Resultate es wahrscheinlich machten, dass der Estrichgips kein Produkt von höherer als Totbrenntemperatur ist, sondern dass Tot-

[1]) Das kleine Gipsbuch 1901, 15.

[2]) MacCaleb, Amer. Chem. Journ. **11**, 34.

[3]) Unter Annahme einer Kontraktion von 0·054 ccm pro g und Mitberücksichtigung der ersten Minute.

brennen erst nach Estrichgipsbildung erfolgt, haben wir einen Estrichgips während 10 Stunden bei 400° erhitzt. Die Abbindefähigkeit hatte dadurch bedeutend abgenommen:

Unerhitzte Probe. 2 g. Kapillare: 1 mm = 0·00398 ccm.

| Zeit | 1 Min. | 8 Min. | 44 Min. | 6 Stdn. | 23 Stdn. | 6 Tage | 13 Tage | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Niveau in Min. | 546 | 543 | 541 | 540 | 539 | 532 | 528 | 519 |

Erhitzte Probe. 2 g. Kapillare: 1 mm = 0·00323.

| Zeit | 1 Min. | 12 Min. | 17 Stdn. | 6 Tage | 13 Tage | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Niveau in mm | 527 | 526 | 523 | 518 | 514 | 494 |

Im ersten Fall sind also nach 13 Tagen 67 %, im letzten nur 39 % abgebunden.

Bei Anfrage um eine Probe totgebrannten Gipses an derselben Quelle stellte sich dann heraus, dass diese ein sehr schön kristallisiertes Halbhydrat mit der dem Halbhydrat entsprechenden Menge Wasser (7·3 % statt 6·2 %) war.

Durch ein kurzes Glühen des Handelsestrichs im Platintiegel am Bunsenbrenner erfolgte schliesslich Totbrennen, und die Probe erhärtete auch in Wochen nicht.

2. Gewichtsvermehrung beim Abbinden. Vollkommen dasselbe Resultat, also eine allmähliche Abnahme der Bindefähigkeit bei steigender Temperatur, wurde erhalten bei Verfolgen der aufgenommenen Wassermenge in einer feuchten Atmosphäre. Die Proben wurden dabei auf Uhrgläser unter eine Glocke neben Wasser gestellt. Wohlkristallisiertes, mit Salpetersäure erhaltenes Halbhydrat wurde 10 Stunden bei je 200°, 300° und 400° erhitzt und dann die Wasseraufnahme durch Wägung verfolgt. Das Resultat ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten:

| Zeit | 200° in g | $\Delta_1$ | 300° in g | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·5 | | 0·5 | |
| | | 0·0027 | | 0·0015 |
| 1 Stde. | 0·5027 | | 0·5015 | |
| | | 0·0042 | | 0·0024 |
| 3 Stdn. 40 Min. | 0·5069 | | 0·5039 | |
| | | 0·0035 | | 0·0021 |
| 6 „ 10 „ | 0·5104 | | 0·506 | |
| | | 0·0309 | | 0·018 |
| 22 „ 5 „ | 0·5413 | | 0·524 | |
| | | 0·0091 | | 0·0026 |
| 28 „ | 0·5504 | | 0·5266 | |
| | | 0·0161 | | 0·0115 |
| 45 „ 30 „ | 0·5665 | | 0·5381 | |
| | | 0·0005 | | 0·0003 |
| 52 „ | 0·567 | | 0·5384 | |
| | | 0·009 | | 0·0056 |
| 69 „ 30 „ | 0·576 | | 0·544 | |
| | | 0·0108 | | 0·0081 |
| 95 „ 30 „ | 0·5868 | | 0·5521 | |
| 131 „ 30 „ | 0·6016[1]) | | 0·5688 | |

[1]) Der totalen Hydratation von 0·5 g entspricht 0·633.

| Zeit | 300° in g | $\Delta_1$ | 400° in g | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·5 | | 0·5 | |
| | | 0·0061 | | 0·0062 |
| 1 Stde. 30 Min. | 0·5061 | | 0·5062 | |
| | | 0·0039 | | 0·0028 |
| 5 „ 30 „ | 0·51 | | 0·509 | |
| | | 0·0139 | | 0·0097 |
| 22 „ 50 „ | 0·5239 | | 0·5187 | |
| | | 0·0171 | | 0·0051 |
| 48 „ 50 „ | 0·541 | | 0·5238 | |
| | | 0·0174 | | 0·0082 |
| 94 „ 50 „ | 0·5584 | | 0·532 | |

Auch der bei 400° während 10 Stunden erhitzte Estrichgips zeigte nach dieser Methode einen unverkennbaren Verlust an Bindefähigkeit:

| Zeit | Handelsestrich | $\Delta_1$ | Auf 400° erhitzt | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·5 | | 0·5 | |
| | | 0·0031 | | 0·0035 |
| 1 Stde. | 0·5031 | | 0·5035 | |
| | | 0·0015 | | 0·0011 |
| 2 Stdn. | 0·5046 | | 0·5046 | |
| | | 0·0047 | | 0·0036 |
| 9 „ | 0·5093 | | 0·5082 | |
| | | 0·0037 | | 0·0025 |
| 23 „ 40 Min. | 0·513 | | 0·5107 | |
| | | 0·004 | | 0·0027 |
| 72 „ 30 „ | 0·517 | | 0·5134 | |

### c. Einfluss der Kristallstruktur.

Während die Bestimmung des Temperatureinflusses sowohl dilatometrisch als auch durch Wägung möglich war, scheiterte diejenige des Einflusses von der Kristallstruktur in beiden Fällen daran, dass eine ungleiche Oberfläche mit ins Spiel trat. Dennoch hatte sich bei den orientierenden Versuchen herausgestellt, dass die beibehaltene Halbhydratkristallform Einfluss ausübt, und zwar in dem Sinne, dass sie dem Totbrennen vorbeugt, mit andern Worten: ein amorpher Gips verliert die Fähigkeit zum Abbinden durch Brennen viel leichter, als ein kristallinisches, wohlausgebildetes Halbhydrat.

Zur genauern Feststellung dieser Tatsache sind drei Gipsformen benutzt worden:

1. durch Salpetersäure erhaltenes wohlausgebildetes Halbhydrat;

2. wenig oder kaum kristallinisch ausgebildeter Alabastergips des Handels;

3. Gips, welcher durch Behandeln eines Stuckgipses mit Wasser im Überschuss erhalten war und sich in äusserst feinen Nadeln ausgebildet hatte, welche sehr leicht Wasser verlieren und dann von der Halbhydratform nichts zeigen.

Diese Proben wurden ungefähr 5 Minuten auf schwacher Rotglut im Platintiegel erhitzt und dann mit geringem Wasserüberschuss im Probierrohr verschlossen zum Abhärten hingestellt. Nach etwa 24 Stunden war die Probe 1 schon bedeutend härter geworden und zeigte auch unter dem Mikroskop Gipskristalle; die beiden andern Proben waren vollständig weich geblieben und zeigten auch mikroskopisch keine Ver-

änderung. Nach 3 Tagen ist die erste Probe vollständig erhärtet und ganz in Gipskristalle verwandelt. Der Alabastergips ist noch weich, doch immerhin etwas weniger weich als die dritte ganz ungeänderte Probe. Unter dem Mikroskop zeigte nach 12 Tagen der Alabastergips mehrere Gipskristalle, während dieselben in der dritten Probe nur ganz vereinzelt vorlagen.

Das wesentliche Resultat ist also, dass beim Erhitzen von Gips nach totaler Entwässerung, welche gegen 190° erfolgt, zunächst noch die Fähigkeit zur Wasserbindung bestehen bleibt und erst allmählich, sei es durch höhere, sei es durch längere Erhitzung verloren geht. Die beibehaltene Kristallform, welche wohl dem Brennen ohne vorhergehende Zerstückelung zu verdanken ist, erschwert dieses sogenannte Totbrennen und ist wohl deshalb ein technisch wichtiges Moment. Von der Angabe, dass erst nach dem Totbrennen bei noch höherer Temperatur eine neue Bindefähigkeit eintritt, in welchem Falle sich auch der natürliche Anhydrit zum Estrichbrennen eignen würde, haben wir keine Andeutung gefunden, wenngleich auch der natürliche Anhydrit sich nach Erhitzen etwas leichter löslich zeigt.

# Eine Theorie der Kolloide und Suspensionen[1]).

Von

**Jean Billitzer.**

Inhalt:

1. Allgemeines über die Kolloide. — 2. Frühere Theorien. — 3. Prüfung derselben. — 4. Eigene Theorie. — 5. Prüfung und Anwendung. — 6. Einige Eigentümlichkeiten. — 7. Allgemeines und über die Doppelschicht.

## 1. Allgemeines über die Kolloide.

Als Graham vor etwa 40 Jahren eine Einteilung der gelösten Körper in „Kristalloide" und „Kolloide" vornahm[2]), da begründete er diese Klassifizierung mit den berühmt gewordenen Worten: „sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie . . ., und sie unterscheiden sich voneinander wie das Material eines Minerals von dem einer organisierten Masse."

Trotzdem konnte es ihm nicht gelingen, den Unterschied näher zu präzisieren; so augenfällig der Gegensatz erschien, war nirgends eine wesentliche, waren immer nur graduelle Verschiedenheiten zu entdecken. Und auch heute wissen wir nach fast 40jähriger Forschung kaum ein scharfes Unterscheidungsmerkmal anzugeben, so eng verwandt erscheinen die Gruppen, deren Gegensatz so offen zu Tage trat.

Nicht an die Substanzen selbst ist er gebunden, gibt es doch Beispiele genug, in denen ein Körper von einem Zustande in den andern übergeht, auch ist er nicht in der Beschaffenheit der einzelnen Teilchen zu suchen, denn die Unterschiede werden nur in Lösungen merklich, d. h. in Berührung mit einem zweiten Körper, und geben sich darin durch die geringe Diffusionsfähigkeit, überaus kleinen osmotischen Druck, optische Inhomogenität u. a. m. zu erkennen.

Offenbar ist also bei der Berührung mit dem Lösungsmittel ein anderer Zustand erreicht worden, als bei der Auflösung eines Kristalloids, möglicherweise ist eine Pseudolösung gebildet worden, vielleicht aber haben wir es überhaupt mit keiner Lösung zu tun, sondern mit einer Art feiner Suspension.

[1]) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie in teils gekürzter, teils ergänzter und umgearbeiteter Form.

[2]) Lieb. Ann. **121,** 1 (1862).

Beide Ansichten sind denn auch ausgesprochen worden. Die letztere Anschauung ist wohl zuerst von Faraday[1]) angedeutet worden, später haben sie Ostwald[2]), Paternó[3]), Barus und Schneider[4]), van Bemmelen[5]), Bredig[6]), Lottermoser u. a. vertreten.

In der Tat sprechen viele Eigenschaften dafür, dass wir es mit einer Art Suspension zu tun haben; denn die „typischen" oder „echten" Kolloide fallen wie die mechanischen Suspensionen bei dem Zusatze eines Elektrolyten rasch aus; eine Eigentümlichkeit, die so ausgesprochen ist, dass es nur in möglichst reinem „Leitfähigkeitswasser" gelingt, solche Kolloide längere Zeit unverändert aufzubewahren.

Wie die Suspensionen, wandern sie ferner unter dem Einflusse eines elektrischen Stromgefälles, ohne jedoch Membranen durchdringen zu können.

Wie Suspensionen, besitzen sie auch die Eigenschaft, Trübungen u. s. w. leicht zu adsorbieren, um sie nur schwer wieder abzugeben.

Dann bildet die katalytische Wirkung kolloidaler Metalle z. B. des besonders eingehend von Bredig[7]) studierten kolloidalen Platins ein Seitenstück zu der Wirksamkeit einer grossen Platinoberfläche.

Ferner weist die optische Inhomogenität darauf hin, dass Teilchen vorhanden sind, die von der Grössenordnung der Lichtwellenlängen sind. Lässt man nämlich ein Bündel weissen unpolarisierten Lichts durch eine kolloidale Lösung fallen, so wird es darin polarisiert, und zwar liegt bei den kolloidalen Metallen das Maximum der Polarisation nicht wie bei den trüben Medien in einer Ebene, die senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles steht, sondern etwa unter einer Neigung von 120°. Dies zeigt, wie Herr Ehrenhaft[8]) neuerdings ausgeführt hat, an, dass wir es in kolloidalen Metallen mit diskreten metallischen Partikeln zu tun haben, deren Grösse etwa 50 $\mu\mu$ beträgt. In Solen der Metalloide und Verbindungen liegt dagegen das Maximum der Polarisation wieder bei ca. 90°.

H. Siedentopf und R. Zsigmondi haben[9]) gleichfalls auf optischem Wege die Teilchengrösse der in den Goldrubingläsern enthalte-

[1]) Pogg. Ann. **101,** 383.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1,** 527. — Wissenschaftl. Grundlinien der analyt. Chemie (2. Aufl.) 37.

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 457 (1889). [4]) Diese Zeitschr. **8,** 278 (1891).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13,** 233 (1897); **18,** 14. 98 (1898); **23,** 111. 321 (1900).

[6]) Anorgan. Fermente, S. 11 ff. Leipzig 1901.

[7]) Loc. cit. und Diese Zeitschr. **31,** 258 (1899); **37,** 1. 323 (1901).

[8]) Sitzungsber. der Wiener Akad. 1903. [9]) Drud. Ann. **10,** 1 (1903)

nen Metallpartikelchen bestimmt und je nach der Sorte Dimensionen gefunden, die zwischen 3·9 und 15·3 $\mu\mu$ liegen.

Mit einer Lösung im gewöhnlichen Sinne können wir es demnach keinesfalls zu tun haben, und trotzdem finden wir gewisse charakteristische Eigenschaften der Lösungen, wenn auch minder ausgeprägt, bei Kolloiden wieder. Ihre träge Diffusion ist zwar geradezu typisch für sie geworden, trotzdem besitzen sie geringen osmotischen Druck und führen Gefrierpunktserniedrigungen herbei, die freilich bei „echten" Kolloiden ganz unmerklich werden. Je nachdem sich aus der Gefrierpunktserniedrigung oder der Grösse des osmotischen Drucks Molekulargewichte ergeben, die über oder unter 30·000 liegen, unterscheidet Sabanejew[1]) „höhere", „echte" oder „typische" Kolloide von „niedern" „unedlen" Kolloiden. (Beispiele letzterer Art sind z. B. Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glykogen, Inulin u. s. w., „echte" Kolloide stellen z. B. Kieselsäure, Schwefelarsen, kolloidale Metalle u. s. w., dar.)

Die Einteilung ist natürlich nur eine willkürliche, sie entspricht aber einem allgemeinen Bedürfnisse, wegen der abermaligen Verschiedenheit des Verhaltens. Weniger willkürlich und zugleich schärfer wird sie vielleicht, wenn man diejenigen Kolloide als typische oder echte bezeichnet, welche die Eigenschaft besitzen, durch gewisse und ganz geringfügige Elektrolytzusätze ausgefällt zu werden. Diese allein sollen zunächst im folgenden den Gegenstand unserer Betrachtungen bilden.

Zum Unterschiede von unedlen Kolloiden besitzen sie einen kaum nachweisbaren osmotischen Druck[2]), der nach Bredig[3]) erklärt werden könnte:

1. aus Verunreinigungen mit Kristalloiden;

2. aus einer geringen Löslichkeit des Kolloids, so dass man einen Teil als Kristalloid in der Lösung hätte;

3. aus der Arbeit, welche gegen die Absorption und Benetzung an der ungeheuer entwickelten Oberfläche der Suspensionen zu leisten wäre;

4. aus einem „pseudoosmotischen" Drucke durch elektrische Abstossungskräfte zwischen den gleichgeladenen Teilchen.

Die Diffusion kann aber leicht dadurch erklärt werden, dass sich die Teilchen in Bewegung befinden.

Trotzdem dürfte es nicht überflüssig erscheinen, einige Punkte anzugeben, die entschieden dagegen sprechen, dass wir es mit Lösungen zu tun haben.

[1]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **1**, 80 (1891). — Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 666 Ref. (1891). [2]) Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 63. [3]) Loc. cit.

1. Kolloidale Metalle, z. B. kolloidales Gold, werden durch gewisse Behandlung (Elektrolytzusatz, Elektrolyse durch Membranen u. s. w.) unter Wärmeabgabe gefällt. Dieser Vorgang ist irreversibel. Haben wir es also mit einer Lösung zu tun, so trägt sie den Charakter einer übersättigten Lösung, sie müsste also in Berührung mit metallischem Golde spontan Gold abgeben. Stellt man den Versuch aber an, so überzeugt man sich leicht, dass keine Fällung eintritt.

2. Die Lösung kann aber auch nicht gesättigt oder verdünnt sein, denn es wäre dann nicht einzusehen, warum kompaktes Gold ebensowenig wie sehr fein verteiltes Gold in Lösung gehen, dass dies nur eine Folge allzu kleiner Lösungsgeschwindigkeit ist, wird ja doch nicht ernstlich behauptet werden können.

3. Es ist nach der Bredigschen Darstellungsweise kolloidaler Metalle möglich, reines Kolloid direkt aus dem Metalle herzustellen. An einen chemischen Angriff der Metalle, wie *Au*, *Pt* etc., ist dabei nicht zu denken. Haben wir es aber mit reinem Metalle zu tun, und ist dasselbe nicht gelöst, so bleibt wohl keine andere Alternative offen, als anzunehmen, dass es suspendiert sei —, will man nicht ganz unbegründeten Hypothesen das Feld eröffnen. Denn hätten wir es mit einer Lösung zu tun, so müsste sie, messbare Diffusionsfähigkeit, bestimmten osmotischen Druck etc. aufweisen. Wandert ein Teil im elektrischen Stromgefälle, so müsste er Diaphragmen durchdringen können, die Ausfällung durch Zusätze müsste nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgen u. dgl. m.

Nach alledem kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass wir es in kolloidalen „Lösungen“ mit einer feinen Verteilung der Materie zu tun haben, in denen die suspendierten Teilchen die Grössenordnung 0·1—100 $\mu\mu$ besitzen (bei kolloidalen Metallen ist die Teilchengrösse im Mittel etwa 50 $\mu\mu$), und daher die Grenze der Sichtbarkeit unter dem Mikroskope nicht erreichen.

### 2. Frühere Theorien.

In seltsamster Vereinigung finden wir aber charakteristische Eigenschaften der Lösungen neben solchen der Suspensionen wieder, wo bald die einen, bald die andern deutlicher hervortreten, ohne dass wir doch schlechthin von einer Suspension oder einer Lösung sprechen könnten. Schon frühzeitig haben denn auch diese Eigentümlichkeiten die Aufmerksamkeit der Forscher erweckt, und selten ist ein solcher Aufwand von Phantasie und Arbeitskraft verwendet worden, diese Eigenschaften zu erklären. Wenn wir trotzdem hier davon absehen können, die meisten

dieser Erklärungen zu besprechen, so liegt der Grund darin, dass es in den seltensten Fällen versucht worden ist, die beobachteten Erscheinungen auf bekanntere zurückzuführen, sondern dass Hypothesen und allerlei Annahmen ad hoc aufgestellt wurden, die selbst einer Erklärung bedurften.

Und so dürfte Hardy als erster eine Erklärung der Koagulation der Kolloide (auf Zusatz eines Elektrolyten) versucht haben[1]), deren Prämissen auf experimenteller Grundlage ruhten. Anlässlich einer Reihe von Versuchen mit Proteïn hatte es sich ergeben, dass die Wanderungsrichtung dieses Körpers im elektrischen Stromgefälle durch gewisse Zusätze zur Umkehr gebracht werden kann. Während die Proteïnteilchen bei der Gegenwart freien Alkalis gegen den Strom wandern, werden sie elektropositiv, wenn genügend freie Säure in der Lösung vorhanden ist. Es muss also irgend einen Punkt geben, in welchem der elektrische Gegensatz zur Flüssigkeit verschwindet, und in diesem „isoelektrischen" Punkte ist die Stabilität des Hydrosols besonders klein!

Auf Grund dieser Beobachtungen vermutete Hardy daher, dass die Ausfällung durch Elektrolyte erfolgt, wenn der „isoelektrische" Punkt erreicht wird. Die Stabilität wäre demnach an die Kontaktpotentialdifferenz geknüpft[2]), welche die Bildung einer elektrischen Doppelschicht um jedes Teilchen herbeiführt. Derartige Doppelschichten müssen sich aber der Bewegung der Teilchen durch die Flüssigkeit widersetzen, weil nach Dorns Versuchen[3]) elektrische Arbeit dabei geleistet werden muss, und dieser Umstand bedingt eben die Stabilität.

Diese Anschauung wurde noch durch die Beobachtung gestärkt, dass die Hydrosole nach ihrer Fällung durch Elektrolyte „isoelektrisch" mit der Flüssigkeit geworden sind. So wandern zwar die Hydrosole von Mastix, Ferrihydroxyd u. s. w. im elektrischen Stromgefälle, werden sie aber durch Elektrolyte gefällt, so hat das entstandene Gel diese Eigenschaft verloren — nichts lag näher, als zu vermuten, dass die Erreichung des „isoelektrischen" Punktes das Proteron die Fällung das Hysteron vorstelle, wie es Hardy eben getan.

Ähnliche Beobachtungen dienten auch Bredig in seiner Monographie zum Ausgangspunkte einer sehr ansprechenden Erklärung der Koagulation. Seine Prämissen sind dabei folgende:

1. Die Suspensionen und Kolloide besitzen eine Potentialdifferenz gegen das umgebende Medium.

2. Die Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander ist eine

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 385 (1900).

[2]) Diese Erklärung rührt, wie der Autor angibt, von J. J. Thomson her.

[3]) Wied. Ann. **10**, 70.

Funktion ihrer Potentialdifferenz, welche durch Zusätze gewisser Ionen um ganz erhebliche Beträge geändert werden kann.

Nun hat nach Helmholtz die Oberflächenspannung im „isoelektrischen" Punkte ein Maximum — nach Hardy verschwindet aber gleichzeitig die Stabilität der Hydrosole, und diese Analogie erstreckt sich auch auf den Wechsel der elektrischen Ladung durch Zusätze. Dies führt Bredig dazu, die Theorie aufzustellen: „dass es sich bei der Koagulation um eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung handelt, welche umso schneller verläuft, je grösser durch Verminderung der Potentialdifferenz unter gleichzeitiger Absorption die Oberflächenspannung gegen das Medium wird."

### 3. Prüfung dieser Theorien.

Einer experimentellen Prüfung wurden beide Theorien nicht unterzogen, solange man kein Mittel besass, die Potentialdifferenz, welche zwischen den Teilchen und der Lösung besteht, oder vielmehr die Änderung, welche sie beim Zusatze des Elektrolyten erfährt, messend zu verfolgen. Nun solche Mittel aber benützt worden sind[1]), erwachte der Wunsch, die Verhältnisse näher zu prüfen.

Es ist nun gefunden worden, dass in bestimmten Fällen Zusätze von Nichtelektrolyten einen grossen Einfluss auf die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Lösung ausüben, während geringe Elektrolytzusätze soviel wie ohne Einfluss bleiben. Ein Beispiel anzuführen, wandert kolloidales Platin unter gewöhnlichen Verhältnissen zur Anode und ist demnach als elektronegativ anzusehen, setzt man ihm aber Alkohol zu, so verschwindet nach und nach die Fähigkeit zu wandern, um bei weiterm Alkoholzusatz im umgekehrten Sinne wieder aufzutreten. Durch den Zusatz einer bestimmten Menge Alkohol muss es daher gelingen, den „isoelektrischen" Punkt zu erreichen. Setzt man hingegen dem kolloidalen Platin Chlorkalium oder überhaupt ein Salz zu, das nicht hydrolytisch gespalten ist und weder oxydierende, noch reduzierende Wirkungen ausübt, so wird im allgemeinen nichts an der Potentialdifferenz geändert.

Beide Theorien würden nun erwarten lassen, dass Alkoholzusatz die Stabilität zerstört, Chlorkaliumzusatz sie dagegen nicht beeinflusst.

Der Versuch spricht gegen diesen Schluss. In beiden Fällen erfolgt zwar Koagulation, während sie aber im zweiten Falle schon nach etwa 10 Minuten beginnt, fällt reiner Alkohol das Kolloid nur ganz langsam aus. Dabei offenbart sich eine völlige Analogie mit dem —

[1]) J. Billitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 658 (1902). — Drudes Ann. **11**, 902 (1903).

prinzipiell nicht verschiedenen — Bestreben feiner Niederschläge, sich zusammen zu ballen. Kräftiges Schütteln, Anwesenheit grösserer Teilchen, Temperaturerhöhung u. s. w. wirken hier wie dort beschleunigend.

Ferner aber gibt es eine Reihe von Beispielen, in denen durch gewisse Elektrolytzusätze eine bereits bestehende Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Lösung erhöht wird. So wird das elektronegative Platinsol durch Alkalizusatz, durch Wasserstoffbeladung mittels durchgeleiteten Gases oder durch Reduktionsmittel, wie Ferrosulfat, Kuprochlorid, Ferrocyankalium u. s. w. vom isoelektrischen Punkt entfernt. Man dürfte erwarten, dass seine Stabilität damit anwüchse, doch überzeugt uns der Versuch, dass gerade das Gegenteil eintritt.

Nun könnte vielleicht der isoelektrische Punkt falsch bestimmt sein, könnte die Entfernung von demselben in den beschriebenen Fällen eine scheinbare gewesen sein. Prüfen wir daher, ob eine Entfernung nach der andern (der Sauerstoff-) Seite ein anderes Ergebnis liefert, und setzen wir etwa einem Platinsol nach durchgeleitetem Ozon in steigendem Verhältnisse Säure, oxydierende Salze etc. zu, so finden wir doch in allen Fällen wieder, dass mit wachsendem Elektrolytzusatze auch die Instabilität[1]) zunimmt.

Chlorkalium hebt also die bestehende Potentialdifferenz nicht auf und übt dennoch eine koagulierende Kraft aus, Alkali und Reduktionsmittel vergrössern die Potentialdifferenz und wirken fällend, Säuren, Oxydationsmittel etc. vermindern erst die Potentialdifferenz, um sie im entgegengesetzten Sinne wieder anwachsen zu lassen, und immer bedingt jeder weitere Elektrolytzusatz eine weitere Abnahme der Stabilität.

Gleichgültig, wo der isoelektrische Punkt demnach auch liegen mag, sehen wir, dass immer eine Fällung durch zugesetzte Elektrolyte bewirkt werden kann, ob die Potentialdifferenz durch den Zusatz geändert wird oder nicht.

Die gegebenen Theorien reichen also nicht aus, und von neuem liegt das Bedürfnis vor, eine Erklärung dieser Vorgänge und Erscheinungen zu erhalten. Der Wunsch, diese Lücke auszufüllen, liess die folgenden Untersuchungen entstehen, in welchen es versucht wird, eine Erklärung zu finden, die nicht von der Annahme ausgeht, dass die Instabilität im isoelektrischen Punkte am grössten ist, nachdem sie als unzulässig erkannt worden ist.

[1]) Hardy findet zwar loc. cit., dass Protein in stärker sauren Lösungen wieder beständiger wird; doch hat schon Bredig loc. cit. darauf hingewiesen, dass Protein ein amphoterer Elektrolyt ist. Die Verhältnisse werden dadurch wesentlich geändert. Vergl. übrigens auch Seite 329.

### 4. Eigene Theorie.

Wenn wir ein echtes Kolloid als eine Art ausserordentlich feiner, sagen wir geradezu kolloidaler Suspension betrachten, — und dass diese Vorstellung statthaft ist, kann durch die im Vorhergehenden angeführten Indizien als genügend gesichert und durch experimentelle Belege bestätigt erachtet werden — deren einzelne Teilchen im isoelektrischen Punkte in keinem elektrischen Gegensatze zur Flüssigkeit stehen, so ist es von vornherein einleuchtend, dass es in diesem Punkte ein instabiles Gebilde vorstellt, weil seine freie Energie notwendig bei der Koagulation abnehmen muss, da ja die potentiale Energie der einzelnen Teilchen kleiner wird, und weil die Oberflächenenergie bei der Oberflächenverkleinerung Arbeit zu leisten vermag.

Nicht ganz so einfach stellt sich die Beschreibung des Falles dar, in welchem die einzelnen Teilchen im elektrischen Gegensatze zur Flüssigkeit stehen. Nehmen wir zwar an, dass die Flüssigkeit einen vollständigen Isolator darstellt, und dass die Gesamtladung der Teilchen bei der Koagulation nicht geändert wird, so sehen wir, dass mit der Kapazitätsverminderung bei der Ausflockung eine Erhöhung des Potentials, also der freien Energie verbunden ist, und die Ausfällung kann somit hier nur dann von selbst erfolgen, wenn die Wirkung der Schwere und der Oberflächenenergie so weit vorherrschen, dass trotzdem in Summa eine Abnahme der freien Energie mit ihr verbunden ist. Bei gröbern Suspensionen, zumal wenn die Potentialdifferenz der Teilchen genügend klein wird, ist ein solcher Fall immerhin denkbar. Aber dieses Beispiel ist nur eine Fiktion. Es ist nicht abzusehen, ob in vollständigen Isolatoren überhaupt Gelegenheit zur Ausbildung einer Potentialdifferenz gegeben ist, und alle unsere Isolatoren stellen, wie Helmholtz gezeigt hat, nur sehr schlechte Elektrolyte vor. In einem Elektrolyten stellt sich aber der Vorgang wesentlich anders dar. In einem solchen kann die Koagulation, wie wir gesehen haben, auch dann von selbst erfolgen, wenn ganz beträchtliche Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Lösung bestehen: Und wenn die Instabilität mit der Zunahme der Potentialdifferenz anwächst und denselben Vorgang nur erleichtert, so kann das, soviel ich sehe, nur dadurch erklärt werden, dass der elektrischen Energie Gelegenheit geboten wird, unter Abnahme der freien Energie elektrische Arbeit zu leisten — nachdem die zweite mögliche Erklärung, dass die Potentialdifferenz verschwindet, nicht beibehalten werden konnte.

Wir wollen es nun versuchen, ein Bild für diese Konsequenz zu gewinnen, die uns der zweite Energiesatz liefert, und werden zu diesem Zwecke zunächst die Auffassung zu erläutern haben, die man sich über die Doppelschicht wohl zu bilden hat, um eine Vorstellung über die elektrische Arbeit zu gewinnen, die sie zu leisten vermag[1]).

Die Annahme, dass die Teilchen im elektrischen Gegensatze zur Flüssigkeit stehen, rührt von der Beobachtung her, dass sie sich in einem elektrischen Stromgefälle mit oder gegen den Strom bewegen.

Wie kommt aber eine solche Bewegung zu stande? Dies zu erklären, nimmt Helmholtz die Existenz einer elektrischen Doppelschicht an, unter welcher er zwei Schichten versteht, die in äusserst geringer Entfernung voneinander zwei entgegengesetzt gleiche Ladungen tragen; deren Abstand aber immerhin gross genug bleibt, dass ein elektrischer Strom, der ein Potentialgefälle und damit ponderomotorische elektrische Kräfte zu erzeugen vermag, auf die Doppelschicht noch einwirken kann, indem ihr positiver Anteil zu der Kathode gezogen wird, während der negative Teil einen Antrieb zum positiven Pol erfährt. Es resultiert also zunächst eine relative Verschiebung der Doppelschicht, „ohne dass freilich der elektrische Schwerpunkt des Systems fester Teilchen und elektrische Flüssigkeitsschicht fortbewegt werden kann"; wohl aber kann eine relative Verschiebung der z. B. positiven Wasserschicht und des negativ geladenen Körperchens gegeneinander hervorgebracht werden. „Wäre nun die Flüssigkeit vollkommen isolierend, so würde die neue Lage als Gleichgewichtslage bestehen bleiben. Da aber durch die Verschiebung der Schichten das Gleichgewicht der galvanischen Spannung zwischen festem Körper und Flüssigkeit gestört ist, und dieses sich durch Leitung immer wieder herzustellen sucht, so wird immer wieder der erste Zustand elektrischer Verteilung hergestellt, und werden immer neue Verschiebungen des Körperchens gegen die umgebende Wasserschicht veranlasst werden müssen."

Diese Erklärung ist schwer zu verstehen, rückt der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschicht dem andern nach? Dann wird der elektrische Schwerpunkt des Systems negativer Teilchen und positive Wasserschicht fortgeführt; stellt aber der Zustand der ersten Verschiebung eine Gleichgewichtslage vor, so ist eine Näherung der Teile der Doppelschicht wieder nicht begründet, gleichgültig, ob sie ein Isolator trennt oder nicht; und endlich fragt es sich, wird durch eine solche

[1]) Obgleich diese Vorstellung bei anderer Gelegenheit ausführlich diskutiert wurde, dürfte es nicht überflüssig erscheinen, die Diskussion der Vollständigkeit halber hier zu wiederholen.

Verschiebung überhaupt eine Gleichgewichtslage erreicht? Denn eine Trennung durch äussere elektrische Kräfte kann nur erfolgen, wenn die gegenseitige elektrostatische Anziehung beider Teile der Doppelschicht überwunden wird[1]). Tritt aber eine erste Verschiebung überhaupt ein, so ist kein Grund vorhanden, warum sie nicht bis zur vollständigen Trennung der Doppelschicht führen sollte, nimmt doch die widerstehende elektrostatische Anziehung mit der Entfernung der Teilchen ab, ohne dass gleichzeitig die äussere Kraftwirkung geändert würde[2])! Ein Vorgang aber, wie er zuletzt beschrieben wird, wäre von einer Grotthusschen Elektrolyse nicht mehr zu unterscheiden, und ich glaube darum, dass wir es wohl auch mit einer besondern Art einer Elektrolyse zu tun haben.

Auch wissen wir, dass umgekehrt die Bewegung eines Teilchens in der Flüssigkeit einen Strom zu erzeugen vermag[3]). Ist die Bewegung des Teilchens durch den Strom auf die erfolgte Verschiebung der Doppelschicht zurückzuführen, so muss auch der Stromerzeugung durch die Bewegung dieselbe Ursache zu Grunde liegen. Dies würde uns zu der Annahme zwingen, dass ein bewegtes Teilchen von den unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschichten abgetrennt würde, die überdies elektrisch entgegengesetzt geladen sind, während im Gegenteile in allen analogen Fällen angenommen werden muss, dass die unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschichten der Bewegung des Körperchens folgen!

Wenn wir aber, wie es geschehen, den einen Vorgang mit einer Elektrolyse vergleichen, führt uns die Betrachtung seiner Umkehrung dazu, den Vergleich noch weiterzuführen und anzunehmen, dass Teilchen und Flüssigkeit ebenso wie Anion und Kation eine freie und entgegengesetzte Ladung besitzen, andernfalls es unverständlich bleiben würde, wie so geringe mechanische Kräfte eine Trennung der unmittelbar angrenzenden Schichten bewirken könnte.

Um diese Anschauung mit bekannten Tatsachen in Verbindung zu bringen, wollen wir den speziellen Fall betrachten, dass eine Metallpartikel in der Flüssigkeit schwebe. Dann werden nach der Nernstschen Theorie positive Metallionen ausgesendet (resp. aufgenommen) werden, bis die dadurch bewirkte negative Ladung des Metalls Kraft der elek-

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. 7, 369 (1879).

[2]) Von der Möglichkeit, dass ein Teilchen sich mit der Flüssigkeitsschicht eines andern Teilchens wieder vereint, können wir absehen, da die Betrachtung auch für den Fall gelten muss, dass nur ein Teilchen vorhanden ist.

[3]) Dorn, loc. cit.

trostatischen Rückanziehung den Vorgang beendet — ein Zustand, der vermöge der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen meist nach Entsendung unwägbar kleiner Mengen erreicht sein wird. Und um annehmen zu können, dass nun die Metallpartikel eine freie Ladung gegen die Flüssigkeit besitzt, brauchen wir bloss die Vorstellung zu Hilfe zu nehmen, dass nicht alle entsandten Ionen in unmittelbarer Umgebung des Metalls bleiben, sondern dass sie zum Teile weiter in die Lösung diffundieren.

Mit andern Worten: die elektrische Doppelschicht könnte einen Dissociationsdruck[1]) ausüben, der zur Aussendung von Ionen befähigen würde.

Erfolgt dies aber wirklich, dann neutralisieren sich in unmittelbarer Nähe des Körperchens die positive und negative Elektrizität der Doppelschicht nicht mehr, und es ist für die Betrachtungen, die wir anstellen wollen, irrelevant, ob wir es mit einer Differenz zweier ungleicher Ladungen, ob mit einer überschüssigen „freien" Ladung zu tun haben.

Durch eine Reihe messender Versuche[2]) ist es erwiesen worden, dass diese Annahmen mit den Erfahrungstatsachen nicht nur in bester Übereinstimmung stehen, sondern dass sie uns ein recht anschauliches Bild der betreffenden Vorgänge gewinnen lassen, und damit dürfte eine weitere Anwendung dieser Anschauungen nicht zu gewagt erscheinen.

Auch durch den Umstand, dass wir es in den seltensten Fällen mit Körpern zu tun haben, deren elektromotorische Wirksamkeit, wie bei den Metallen bekannt ist, wird keine weitere Schwierigkeit herbeigeführt; da es sich in einer Reihe von Untersuchungen (deren Publikation demnächst erfolgen wird) ergeben hat, dass bei der Ausbildung einer Kontaktpotentialdifferenz nichts prinzipiell Verschiedenes eintritt.

Wir können also die Bildung der Doppelschicht als eine Elektrizitätstrennung auffassen, bei welcher Ionen entsendet, resp. aufgenommen werden, und da die Zahl der entsandten Plus- und Minusionen einander nicht gleich zu sein braucht, kann ein beliebiges Teilchen im ausgeführten Sinne eine freie entgegengesetzt gleiche Ladung gegen die Flüssigkeit annehmen[3]).

---

[1]) Diese Ausdrucksweise verdanke ich einem Gespräche mit Herrn Prof. Nernst.

[2]) Billitzer, Über die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten. Drudes Ann. **11**, 937 (1903).

[3]) Da der Dissociationskoeffizient in der Regel ausserordentlich klein ist, wird es auch die Ladung der einzelnen Teilchen sein müssen, vergl. S. 322.

Der Vorteil dieser Ansicht für die Deutung der Koagulation wird damit sofort klar, denn nun ist es ohne weiteres verständlich, dass elektrische Arbeit beim Ausflocken geleistet werden kann, etwa in ähnlicher Art, wie beim Ausfallen eines unlöslichen Salzes; nur dass hier durch die ganz andere Grössenordnung der Ladung eine wesentliche Verschiedenheit hinzutritt:

Um als unlösliches Salz auszufallen, braucht nur ein Kation mit einem Anion zusammenzutreten (wenn wir der Einfachheit halber nur binäre Elektrolyte ins Auge fassen), um koagulieren zu können, müssen sich viele Kolloidteilchen um ein Ion scharen, es zu binden und in den Niederschlag zu reissen: Der erste Vorgang kann mit unmessbar grosser Geschwindigkeit, der zweite kann sehr langsam erfolgen, und ein Ausfallen wird erst dann beobachtet werden können, bis die Teilchen mindestens die „kritische Grösse“[1]) erreicht haben, bei der sie der Schwerkraft folgen können, resp. bis von den einzelnen Teilchen eine genügende Elektrizitätsmenge zusammengetragen worden ist, die des fällenden und mit ausfallenden Ions zu neutralisieren.

Es handelt sich also um die beschleunigte Aufhebung eines instabilen Zustandes, bei dem das fällende Ion recht eigentlich die Rolle eines Kondensationskernes spielt, und es wird uns sofort klar, dass das abgeschiedene Gel, wie Hardy (loc. cit.) gefunden hat, keine Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit aufweist, und dass die Erscheinung, die Schnelligkeit, mit welcher sie eintritt etc., im innigen Zusammenhange mit der Ionenkonzentration der Lösung und also wie Hardy (loc. cit.) und Bodländer[2]) unabhängig voneinander gefunden haben, mit ihrer Leitfähigkeit stehen wird. In reinem Wasser (einem der schlechtesten Elektrolyten in Alkohol u. s. f.) erfolgt die Fällung nur sehr langsam, und darum gelingt es, Kolloide lange Zeit darin zu bewahren. In besser leitenden Lösungen ist die Anzahl der Kondensationskerne eine grössere, ihre Wirkung eine schnellere. Im isoelektrischen Punkte endlich, wird keine elektrische Arbeit geleistet, die Wirkung der Kondensationskerne fällt weg, mit ihr aber auch die Beschleunigung der Ausflockung. Trotz der Instabilität erfolgt nur langsame Fällung.

### 5. Prüfung und Anwendung.

Um erst zu prüfen, ob der zuletzt gezogene Schluss mit der Erfahrung in Übereinstimmung steht, wollen wir ein Beispiel zur Kontrolle berechnen.

[1]) Vergl. Barus und Schneider, Diese Zeitschr. 8, 273 (1891).

[2]) Jahrbuch für Mineralogie 1893, II, 147. — Göttinger Nachr. 1893, 297.

In 0·01-norm. Säurelösung ist der Beginn der Fällung des kolloidalen Platins beim Ausgange von ganz reinen Materialien in 15—20 Minuten zu beobachten (in weniger gutem Wasser kann dies schon nach 6—7 Minuten der Fall sein), setzen wir rund 10 Minuten, und nehmen wir an, dass die Koagulationsgeschwindigkeit der Ionenkonzentration etwa proportional sei — wie dies für ein rohe Überschlagsrechnung gewiss zulässig ist —, so finden wir, dass in ganz reinem Wasser, welches die Wasserstoffionenkonzentration von rund $1.10^{-7}$ aufweist, eine eben beginnende Koagulation erst nach ca. zehn Wochen wird beobachtet werden können. In der Tat habe ich auch bei der Benutzung noch so reiner Ausgangsmaterialien immer schon nach mehrern Wochen beobachten können, dass sich ein feines Sediment abgesetzt hatte[1]).

Wenden wir uns nun der weitern Besprechung der geleisteten elektrischen Arbeit zu, so fällt uns vor allem die von Hardy u. a. mitgeteilte Beobachtung auf, dass immer das relativ zum Kolloid entgegengesetzt geladene Ion für die Fällung massgebend ist, und dass dieses wie Linder und Picton[2]) beschrieben haben, zum Teile mit in den Niederschlag gerissen wird, durch Auswaschen mit Wasser aus demselben nicht entfernt werden kann und beim Behandeln mit Salzen durch ein anderes Ion vertreten werden kann. Ähnliche Beobachtungen hat Spring[3]) angestellt, und in letzter Zeit ist diese Erscheinung von W. R. Whitney und J. E. Ober[4]) auch quantitativ verfolgt worden.

Es wurde eine ca. einprozentige kolloidale Suspension von Arsentrisulfid verwendet, unter verschiedenen Versuchsbedingungen durch $BaCl_2$, resp. $CaCl_2$, $SrCl_2$, $KCl$ gefällt und die Menge des vom Niederschlage zurückgehaltenen Metalls bestimmt. Dabei ergab es sich, dass diese Menge von der Konzentration des zur Fällung zugesetzten Salzes unabhängig (da es ja in grossem Überschussse vorhanden ist), der Menge des verwendeten Kolloids aber proportional ist; und dass die verschiedenen Metalle im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente in den Niederschlag eintreten.

So berechnen sich aus der gefundenen Menge mitgerissenen Baryums für:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ca* | 0·0022 g | *Sr* | 0·0049 g | *K* | 0·0036 g |

[1]) Um einem möglichen Missverständnisse vorzubeugen, sei hier darauf hingewiesen, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen hier keine Rolle spielt, da die Zeit lediglich dazu benötigt wird, den Zustand zu erreichen, in welchem ein Ion mitgerissen werden kann, nicht aber wie etwa bei der Elektrolyse, sehr schnell entfernte Ionen durch Neubildung nachzuliefern.

[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895). [3]) Arch. des scienc. phys. et natur. (IV) **10**, 305. [4]) Diese Zeitschr. **39**, 360 (1902).

während die Wägung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Ca* | 0·0019 g | *Sr* | 0·0036 g | *K* | 0·0043 g |
| | 0·0020 | | 0·0041 | | |

ergibt. Dieses Resultat steht im besten Einklange mit der Anschauung, die wir uns gebildet hatten, trotzdem ist noch zu verifizieren, ob die Adsorption wirklich während der Koagulation erfolgt, oder ob sie derselben — wie sie es nach den ältern Theorien sollte — vorausgeht. Ein Mittel, dies zu prüfen, gibt uns die bekannte Eigenschaft der echten Kolloide an die Hand, durch den Zusatz unechter Kolloide beständiger zu werden. So kann Gelatine in nicht zu langen Zeiträumen die Fällung durch geringfügige Elektrolytzusätze verhindern. Und man kann, den Einfluss des Fällungsvorganges zu verfolgen, zwei Proben gleichzeitig ansetzen, der einen Gelatine zusetzen und nach der Koagulation der ungelatinierten Probe durch vergleichende Titrationen (bei denen eventuell der Einfluss der Gelatine in Rechnung zu ziehen ist) die Änderung, welche die Fällung bewirkt hat, bestimmen.

| | Nullprobe mit Gelatine | Fällungsprobe |
|---|---|---|
| 1. | 0·00004 g | 0·00034 g freie Säure |
| | 0·00005 | 0·00036 „ |
| 2. | 0·00009 g | 0·00066 „ |
| | 0·00009 | 0·00058 „ |
| 3. | 0·00010 g | 0·00028 g freies Alkali |
| | 0·00011 | 0·00035 „ |

Die kleine Tabelle enthält die Versuchsresultate, die ich mit Hilfe von Tüpfelproben bei je 100 ccm Platinsol erhalten habe[1]).

In 1. wurde das Kolloid durch eine gemessene Menge Natronlauge gefällt und dann zurücktitriert.

In 2. erfolgte dasselbe nach vorhergegangener Wasserstoffbeladung. In beiden Fällen war das Sol elektronegativ; in beiden Fällen wurde Säure freigesetzt, und zwar in 2. mehr als in 1. Mit der Entfernung vom absoluten Nullpunkte wächst also die Menge freigesetzten Alkalis.

In 3. war das Kolloid mittels durchgeleiteten Ozons auf den positiven Ast gebracht worden. Dann wurde eine gemessene Menge Säure zugesetzt und dieselbe nach der Fällung zurücktitriert. Alkali war diesmal in Freiheit gesetzt worden, und durch Säure erfolgte die Fällung viel langsamer als bei einem negativen Hydrosole.

---

[1]) Der Einwand, dass die Gelatine etwa in der Nullprobe die Adsorption verhindert habe, ist nicht haltbar, da ich loc. cit. nachgewiesen habe, dass die Beladung kolloidalen Platins etc. bei ihrer Gegenwart unbehindert erfolgt, und dass hiermit die Ionen nach wie vor bis an die Platinpartikeln dringen.

Wir haben schon ausgeführt, dass das Kolloid Anionen mitreisst, wenn es positiv, Kationen, wenn es negativ ist. Die Ausbildung der Potentialdifferenz war aber auf die Entsendung von Ionen zurückgeführt worden. Wir wollen nun näher zusehen, welche Verhältnisse bei der Fällung dadurch bedingt sind.

Kolloidales Platin ist im gewöhnlichen (luftbeladenen) Zustande elektronegativ, es muss also negative Sauerstoffionen aufgenommen oder, was für das Resultat auf dasselbe hinauskommt, positive Wasserstoffionen in die Lösung entsendet haben; dann ist der elektromotorische Gleichgewichtszustand erreicht. Wird nun etwa durch zugesetztes Chlorkalium die Anzahl der Ionen in der Flüssigkeit vergrössert, so wird die Ausflockung schnell eintreten: die negativen Partikeln verbinden sich mit der äquivalenten Menge Kaliumionen, es bleiben in der Flüssigkeit ebenso viele freie Chlorionen und natürlich die gleiche Anzahl Wasserstoffionen, die von dem Kolloid zurückgelassen werden.

Würde das mitgerissene Kalium — wie die frühern Theorien es annehmen — einfach adsorbiert werden, so müsste freies Chlor zurückbleiben, nach unserer Anschauungsweise ist aber zu erwarten, dass Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Nimmt man nun die Fällung bei Gegenwart von Jodzinkstärke vor, so tritt keine Blaufärbung auf — das Experiment spricht also zu Gunsten der neuen Auffassung.

Dies eröffnet uns wieder einen Weg, absolute Potentialdifferenzen zu bestimmen, indem wir bei gleichzeitiger Potentialmessung untersuchen, ob bei der Fällung des Metallsols Alkali oder Säure in Freiheit gesetzt worden ist, im ersten Falle annehmen, dass die Kolloidteilchen negativ, im zweiten, dass sie positiv gegen die Lösung sind, während wir in dem Punkte, wo weder Säure, noch Alkali freigemacht wird, annehmen würden, dass wir uns in der Nähe des isoelektrischen Punktes befinden (letzteres mit einer Beschränkung, vgl. Seite 327).

Diese Schlussweise zu prüfen, habe ich kolloidales Platin mittels durchgeleiteten Wasserstoffs, resp. Sauerstoffs oder Ozon beladen. Dann wurde einige Minuten gewartet, der Probe Alkali oder Säure zugesetzt (auf diese Weise lassen sich die Potentialdifferenzen bequem variieren), ein Teil der Probe zur Potentialmessung mit einer platinierten *Pt*-Elektrode verwendet, der Rest sich selbst überlassen und nach erfolgter Koagulation zurücktitriert. Leider gelangen hier nur ganz geringfügige Titeränderungen zur Messung, deren Resultate darum recht unsicher sind, zumal sie durch gewisse Fehlerquellen (z. B. Auflösung von *Pt* unter Mitwirkung des Ozons u. s. w.) oft ganz entstellt werden können. Die Methode eignet sich daher nicht zur Bestimmung „absoluter" Po-

tentialdifferenzen, wenn auch ein Mittel aus je 12 Titrationen, die unter allen Kautelen ausgeführt wurden (bei Ausserachtlassung offenbar fehlerhafter Resultate), als Kontrollmessung ein früheres Ergebnis wieder bestätigt, wie folgende Zahlen dartun mögen (die Potentialdifferenzen gegen 0·1 Kalomelelektrode = 0, wobei der Potentialsprung für Elektrolyt = 0 gerechnet ist).

| | Potential der Moorelektrode \| Platiniertes *Pt* gegen 0·1-norm. Kalomelelektrode: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | — 0·05 Volt | 0·0 | + 0·5 | + 0·7 | + 0·10 | + 0·20 |
| 1. | 0·00065 *A* | 0·00060 *A* | 0·00045 *A* | 0·00024 *A* | 0·00008 *A* | 0·00030 *S* |
| 2 | 0·00061 *A* | 0·00058 *A* | 0·0004 *A* | 0·00030 *A* | 0·00007 *A* | 0·00032 *S* |

Mit *A* und *S* sind Alkali und Säure bezeichnet, die freigesetzt werden, eine graphische Interpolation weist einen Umschlag bei circa + 0·12 Volt auf (ca. — 0·4 Volt für $H_2 = 0$ nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise), also bei demselben Punkte, den ich auf andere Weise bestimmt habe.

### 6. Einige Eigentümlichkeiten.

Ein Umstand könnte aber noch befremden. Aus den Ergebnissen der Fällungsversuche ist zu schliessen, dass die Ladung der einzelnen Kolloidteilchen ausserordentlich klein ist, eine Ionenladung sich auf viele derselben also verteilt; wie kann ein Ion als Kondensationskern wirken, wenn die Mehrzahl der zu sammelnden Teilchen keine Ladung trägt? Die Antwort auf diese Frage ergibt sich von selbst, wenn man etwa die Wanderung einer wenig dissociierten Verbindung bei der Elektrolyse als Hilfsvorstellung heranzieht. Obgleich nur eine kleine Anzahl Moleküle in Ionen gespalten sind, wandern doch alle Moleküle unter dem Einflusse der elektrischen Kraft. Wir haben es hier wie dort eben mit einem Gleichgewichtszustande zu tun, in welchem man den Dissociationskoeffizienten ebensogut als prozentuellen Zeitbetrag auffassen kann, in welchem jeder einzelne Komplex als in Ionen gespalten gedacht werden kann.

Auffallend muss auch die Beobachtung erscheinen, dass die verschiedenen starken Elektrolyte in gleicher Konzentration so verschieden schnelle Fällung hervorrufen.

Nun ist gezeigt worden, dass elektronegative Sole und Suspensionen durch positive Ionen gefällt werden. Hat nun das positive Ion des fällenden Elektrolyten eine soviel grössere Beweglichkeit als das entsprechende Anion, wie wir es bei Säuren finden, so ist es von vornherein einzusehen, dass dies die Fällung begünstigen wird. Soll hin-

gegen ein negatives Hydrosol oder eine negative Suspension durch Alkali gefällt werden, so wird umgekehrt das viel beweglichere Anion zu den Teilchen leichter dringen können, als das fällende Kation, wird vielleicht dem Ausgleiche seiner negativen Sendung ein Hindernis in den Weg legen[1]), und es wird ein Widerstreit zweier Kräfte entstehen, welcher die Fällung erschweren und verzögern kann. Dieselben Betrachtungen sind mutatis mutandibus auf die elektropositiven Sole und Suspensionen zu übertragen. Und es kann nicht mehr befremden, dass besonders kleine Zusätze von Säuren zur Fällung negativer, von Alkalien zur Fällung positiver Sole (d. h. zur Erreichung des „Schwellenwertes") hinreichen. Und wir haben schon gesehen, dass diese Eigentümlichkeit nicht von der Natur der Sole abhängt; denn kolloidales Platin ist im elektronegativen Zustande besonders gegen Säurezusätze empfindlich; es verliert aber diese Eigenschaft, wenn es elektropositiv wird, und wird dann durch sehr geringe Alkalizusätze schnell ausgefällt.

Sehr auffallend ist ferner die unverhältnismässig rasche Zunahme der Fällungskraft mit der Wertigkeit des fällenden Ions. Doch ist diese Eigentümlichkeit bereits von Whetham[2]) in recht anschaulicher und, wie mir scheint, ganz zureichender Weise im Lichte der Wahrscheinlichkeitsrechnung gedeutet worden, für den Fall, dass es auf die Anwesenheit einer bestimmten Ladung in einem bestimmten Bereiche ankommt.

Da sich diese Annahme den bisher entwickelten Bildern recht gut anfügt, und da die von Whetham berechneten Werte (die reziproken Konzentrationen eines fällenden Metallions [Schwellenwert] von der durch die Indizes bezeichneten Wertigkeit):

$$M' : M'' : M''' = 1 : 40 : 1600$$

mit den von Schulze[3]) gefundenen:

$$M' : M'' : M''' = 1 : 30 : 1650$$

eine vorzügliche Übereinstimmung aufweisen, dürfte wohl dieser Hinweis hier genügen.

Es erübrigt noch, einige scheinbaren Anomalien zu besprechen, die bisher als völlige Ausnahme von der Regel betrachtet wurden[4]), nämlich die Fällung von Suspensionen und von Kolloiden durch Nichtelektrolyte. Da könnte man u. a. vorbringen, dass die Nichtelektrolyte

[1]) Vergl. Knoblauch, Diese Zeitschr. **39**, 225 (1902).
[2]) Journ. of Physiolog. **24**, 301 (1899).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882).
[4]) Vergl. Quincke, Drudes Ann. **7**, 57 (1902).

leicht durch Elektrolyte verunreinigt gewesen sein könnten. Aber dieser Ausflucht bedarf es gar nicht, da wir ja gesehen haben, dass Nichtelektrolyte auf die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Lösung einzuwirken vermögen (so ist Platin in Alkohol, Chloroform etc. positiv). So kann es geschehen, dass durch solche Zusätze einige Teilchen umgeladen werden, die dann mit andern noch unberührten Teilchen ausfallen können, oder durch Zufall kann auch eben der „isoelektrische" Punkt erreicht werden, in welchem alles langsam ausfällt.

Da nirgends ein prinzipieller Unterschied zwischen echten Kolloiden und mechanischen Suspensionen gemacht worden ist, bleibt es evident, dass sämtliche Erörterungen auch auf die Suspensionen zu übertragen sind, mit dem Unterschiede, dass hier durch die quantitativen Verschiedenheiten quantitativ verschiedene Verhältnisse bedingt werden.

So ist die Fällungsgeschwindigkeit einer Suspension immer eine grössere. Dies um so deutlicher, als die Suspension gröber wird, und die Wirkung der Schwerkraft damit mehr in den Vordergrund tritt. Haben wir es vollends mit Pulvern oder grössern Körpern zu tun, so wird der Ausgleich der Elektrizitäten viel langsamer erfolgen können als das Ausfallen der Teilchen, und es wird durch die Bewegung eine Elektrizitätstrennung bewirkt werden, wie sie von Dorn (l. c.) und von mir (l. c.) beobachtet worden ist.

### 7. Allgemeines und über die Doppelschicht.

Nirgends tritt also eine scharfe Trennung zwischen groben Suspensionen und echten Kolloiden auf, nur ganz allmählich findet eine kontinuierliche Verschiebung mit abnehmender Teilchengrösse statt. Dabei wächst die Stabilität, die Diffusionsfähigkeit, die Ähnlichkeit mit den Lösungen. Gehen wir noch weiter, so finden wir, dass die unechten Kolloide von den echten abermals nur quantitativ verschieden sind, dabei hat die Grösse der schwebenden Teilchen, wie aus den Absorptionsspektren etc. zu entnehmen ist, eine weitere Abnahme erfahren, zugleich ist die Annäherung zu den Lösungen eine noch grössere geworden: die Diffusionsgeschwindigkeit ist gut messbar geworden, der osmotische Druck, der für typische Kolloide gerade an der Grenze des Beobachtbaren liegt[1]), ist bedeutend angewachsen, die Stabilität ist vermehrt worden etc. Gehen wir nun zu Lösungen von Nichtelektrolyten über, so ist die Änderung keine sprunghafte mehr, die Verteilung der

[1]) Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 4.

Materie ist nur abermals eine feinere, und die bei den Kolloiden schwach ausgeprägten Eigenschaften sind typisch und prägnant geworden.

Nicht einmal in der Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen besitzen wir prinzipiell mehr ein Unterscheidungsmittel. Denn sobald wir es nicht mit vollständigen Isolatoren zu tun haben — und solche kennen wir nicht —, sendet eine Suspension, sendet ein Kolloid bei der Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen festem Körper und Flüssigkeit Ionen aus, muss also eine gewisse Leitfähigkeit verursachen, die ich in einem Falle mit Sicherheit habe nachweisen können (kolloidales Platin, das durch Zerstäubung unter allen Kautelen erzeugt wird, erhöht die Leitfähigkeit des Wassers auf das 1·5- bis 3fache). Bestünden die unechten Kolloide nicht aus elektromotorisch so unwirksamen Körpern, so wäre ihre Leitfähigkeit voraussichtlich eine viel grössere. Und das einzige Charakteristikum einer Elektrolytlösung bleibt die ungeheure und für alle (natürlich für binäre) Elektrolyte gleiche elektrostatische Ladung ihrer Ionen im Gegensatze zu der „freien" Ladung der Teilchen einer Suspension oder eines Kolloids.

Wir hatten nun das Auftreten einer „freien" Ladung versuchsweise auf eine Dissociation der Doppelschicht zurückgeführt (da die Existenz einer solchen nur hypothetisch ist, konnte unsere Annahme selbst nur hypothetischer Natur sein), und damit war die Ausbildung der Potentialdifferenz der Dissociation eines Salzes vergleichbar geworden. Denn wie bei mehrwertigen Ionen in der ersten Dissociationsstufe Komplexe $x^{n+}y^{(n-1)-}$ entstehen, die als einwertige Ionen fungieren, konnten wir uns bildlich vorstellen, dass die Teilchen ihre Ladung auf ähnliche Weise erlangen, wenn auch nur ein minimaler Bruchteil der Kolloidpartikeln eine solche Dissociation erfahren haben konnte.

Eine etwas andere Nuance erhält diese Anschauungsweise, wenn wir spezielle Vorgänge, wie etwa das Mitreissen des fällenden Ions in den Niederschlag schärfer ins Auge fassen und diesen Vorgang mit Hilfe der Doppelschicht beschreiben wollen.

Angesichts der minimalen Mengen, die ins Spiel kommen, sind auch hier Widersprüche nicht zu vermeiden, wenn wir den herkömmlichen Begriff der Doppelschicht verwenden, soll aber die Übereinstimmung mit den Tatsachen hergestellt werden, so müssen wir abermals unter einer Doppelschicht etwas ganz anderes verstehen, als in der v. Helmholtzschen Definition enthalten ist.

Unter diesen Umständen ist es wohl geraten, diesen Begriff hier überhaupt nicht heranzuziehen, zumal da seine Verwendung gänzlich überflüssig erscheint.

Denn mit der thermodynamisch wohlbegründeten (Seite 317) skizzierten Anschauungsweise eines Dissociationsdruckes der einzelnen Ionen jeder beliebigen Verbindung ist eine elektromotorische Wirksamkeit für alle Körper gegeben. Da aber der Dissociationsdruck keineswegs an die Existenz einer Doppelschicht gebunden ist, die resultierende Elektrizitätstrennung aber zur Erklärung aller Einzeltatsachen hinreicht, wird die Interpretation viel allgemeiner und voraussetzungsloser.

Gegeben ist uns also die elektromotorische Wirksamkeit der schwebenden Partikeln. Ihr zufolge werden Ionen in die Lösung entsandt werden, bis die elektrostatische Gegenkraft diesem Vorgange ein Ende setzt, d. h. bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, in welchem gleichviel Ionen entsandt als aufgenommen werden. Der Zeitpunkt, in welchem dieser Zustand erreicht sein wird, d. h. die Anzahl Ionen, welche in die Lösung entsandt werden, ist eine Funktion der Kapazität des festen Körpers, und zwar wird sie vermutlich derselben proportional sein. Festes Silber entsendet keine messbaren Mengen Silberionen in die Lösung, wohl aber tut es kolloidales Silber vermöge der viel grössern Kapazität, dasselbe lässt sich auf kolloidales Platin, bezüglich der Hydroxyl-, resp. Wasserstoffionenentsendung übertragen u. s. f.

Setzt man nun Elektrolyt zu, so nimmt alsbald die Kondensationskernwirkung ihren Anfang, dadurch sammeln sich einige Kolloidteilchen, und ihre Kapazität nimmt ab. Von den ausgesandten Ionen sollten daher einige wieder niedergeschlagen werden, zwei Momente wirken dem aber entgegen: die unvergleichlich kleinere Menge ausgesandter Ionen im Verhältnisse zu der Menge zugesetzter fällender Ionen und infolgedessen der Ersatz derselben durch die fremden zugesetzten Ionen. Hat die Kondensationskernwirkung aber ihren Endpunkt erreicht, d. h. bilden sämtliche Kolloidteilchen elektrisch neutrale Komplexe, so sind in der Lösung noch ein grosser Teil der Ionen enthalten, welche die Kolloidteilchen ursprünglich ausgesandt hatten. Nun ist das Kolloid elektrisch neutralisiert worden und kann somit wieder Ionen aussenden, da aber die Kapazität des Kolloids erheblich vermindert worden ist, es also nur mehr befähigt wäre, eine viel geringere Anzahl Ionen zu entsenden, wird nur mehr eine verschwindende Spur Ionen entsandt werden können, dann tritt wieder Kondensationskernwirkung ein u. s. f., bis endlich der Zustand erreicht wird, in welchem die vollständige elektrische Neutralisation erfolgt ist (natürlich wird dieser Vorgang nicht in der beschriebenen sprunghaften, sondern in kontinuierlicher Form zu denken sein).

Hier offenbart sich also ein Gegensatz zu der Fällung eines Salzes. Denken wir uns, ein schwach dissociiertes Salz $A'B'$ werde durch den starken

Elektrolyten $C'D'$ ausgefällt, indem die unlösliche Verbindung $B'C'$ entsteht, so werden die verschwindenden $B'$-Ionen durch Dissociation von $AB$ nachgeliefert werden, bis die Menge der in Lösung bleibenden $A'$-Ionen die Dissociation von $AB$ so weit zurückdrängt, dass ein dem Löslichkeitsprodukt entsprechender Gleichgewichtszustand erreicht ist. Beim Kolloide sind $AB$ und $B'$ selbst unlöslich, und nur die entsandten $A'$-Ionen können in Lösung bleiben. Sobald $B'$ (die Kolloidteilchen) durch $C'$ (das fällende Ion) neutralisiert sind, kann das Kolloid ausfallen. Einer nunmehrigen Nachlieferung von $A'$-Ionen wirkt neben der hier viel erheblichern Rückdrängung der Dissociation als bei dem obigen Elektrolyten aber noch hauptsächlich der Umstand entgegen, dass vermöge der Kapazitätsverminderung die Fähigkeit, $A'$-Ionen zu entsenden, vermindert wurde.

Welches das fällende Ion demnach auch ist[1]), es wird nur in Mengen ausfallen können, welche von der Grössenordnung der Zahl der vom Kolloide ausgesandten Ionen sind, ohne jedoch ein direktes Mass derselben zu geben, wenn es auch zu erwarten ist, dass die Menge mitgerissener Ionen zu der Menge ursprünglich vom Kolloide ausgesandter Ionen bei vergleichbaren Konzentrationen der fällenden Elektrolyte in bestimmten Verhältnissen stehen wird.

Es ergibt sich aber weiter eine Folgerung, die experimentell geprüft werden kann: bei der Fällung eines Kolloids durch dasselbe Ion, das es entsendet, kann weder saure, noch alkalische, noch überhaupt eine Reaktion auftreten[2]).

Kolloidales Silber entsendet Silberionen und ist daher selbst elektronegativ; ich habe mich überzeugt, dass keinerlei Reaktion auftritt, wenn man es durch Silberionen, also durch eine Silbernitratlösung ausfällt, wohl aber tritt dies ein, wenn man die Koagulation durch Schwefelsäurezusatz herbeiführt. Da man aber noch an einen Angriff des Silbers durch die Säure denken kann und das Manko der Säure nach der Koagulation auf diese Weise erklären könnte, verzichte ich darauf, die hierhergehörigen Zahlen anzugeben.

Kolloidales Platin, das bei der Gegenwart reduzierender Stoffe in der Lösung elektronegativ ist und also Wasserstoffionen entsendet, setzt, wenn es durch Säure gefällt wird, kein Alkali in Freiheit, ebenso wenn es sauerstoffbeladen ist, etwa durch Ozon oder $H_2O_2$ bei der Fällung

[1]) Seine Natur käme nur dann in Betracht, wenn der ausfallende Komplex noch unlöslicher wäre als das Kolloid; aber was sollte unlöslicher sein als die hier in erster Linie betrachteten Metalle?

[2]) Eine Konsequenz, welche sich schon aus den ältern Theorien ziehen liess.

durch Alkalien keine Säure in Freiheit, wie aus nachstehenden Versuchsdaten zu entnehmen ist.

| Absolutes Potential: | $-0{\cdot}03$ | $-0{\cdot}03$ | $+0{\cdot}08$ | $+0{\cdot}10$ | $+0{\cdot}10$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Zugesetzter Elektrolyt[1]): | *HCl* | *KOH* | *KOH* | *HCl* | *KOH* |
| *Pt* beladen mit: | $H_2$ | $H_2$ (schwächer) | $H_2O_2$ | $O_2$ | $O_2$ (stärker) |
| Differenz der Titers in ccm der Titerflüssigkeit | 0·05 | 2·0 | 0·1 | 2·8 | $<0{\cdot}1$ |
| Differenz in Molen: Säure, resp. Alkali: | 0·0000007 | 0·00003 | 0·0000015 | 0·00004 | 0·0000065 |

Alle Eigentümlichkeiten lassen sich also ohne Hinzuziehung des Begriffs der elektrischen Doppelschicht ebenso einfach deuten, ohne wie dort auf Widersprüche zu stossen.

Wie haben wir uns aber dann die Ausbildung der Potentialdifferenz vorzustellen? Das feste Körperchen sendet Ionen aus, deren Zahl durch die Lösungstension und die Kapazität der festen Körper bestimmt ist, mit diesen Grössen zu- und abnimmt. Eine gleiche entgegengesetzte Ladung muss aber im Körper enthalten bleiben, deren Grösse durch die Kapazität bestimmt ist, weil es nur auf die Spannung ankommt.

Damit ist aber ein systematischer Unterschied einer Suspension und eines Kolloids von der Lösung eines Elektrolyten gekennzeichnet: Die Elektrizität ist im letztern als plus- und minus-Elektrizität an die Ionen gebunden, in welche sich der Elektrolyt spaltet. In elementaren Suspensionen und Kolloiden, die wir solche erster Art nennen wollen, wird jedoch nur eine Ionengattung abgespalten, und die entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmenge bleibt als Ladung der festen Partikeln zurück. Suspensionen und Kolloide von Verbindungen, die wir solche zweiter Art nennen, entsenden gleichzeitig plus- und minus-Ionen, deren Zahl aber nicht gleich zu sein braucht, es vielmehr nur in Ausnahmefällen sein wird. Daher werden im allgemeinen die Teilchen Träger der Elektrizitätsgattung sein, welche dem Ion mit kleinerm Lösungsdruck entspricht.

In die Sprache der Elektronentheorie übersetzt: die Ionendissociation entspricht dem Bilde:

$$\overset{+-}{A}\,\overset{+-}{B} \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{-}{B} + \overset{+-}{\bigcirc}$$

Die Ladung von Kolloidteilchen erster Art (etwa Silber) das beispielsweise plus-Ionen entsendet:

---

[1]) Die Potentialmessung erfolgte natürlich nach dem Zusatze der Elektrolyten.

$$n\overset{n+n-}{x} \rightleftarrows \left[(n-1)\overset{(n-1)+n-}{x}\right]^{-} + \overset{+}{x}$$

genau wie z. B.:

$$n\overset{n(+-)}{H_2} \rightleftarrows (n-1)\overset{(n-1)(+-)}{H_2} . \overset{-}{H} + \overset{+}{H}$$

für eine Wasserstoffelektrode.

Der Unterschied besteht darin, dass im ersten Falle $+-$ abgespalten werden kann, während dies im zweiten Falle nicht geschieht; sondern dies kann nur erfolgen, wenn ein Körper vorhanden ist, der negative Ionen zu liefern befähigt ist. In unserm Falle also z. B. durch die Mitwirkung von Sauerstoff, Chlor etc.

Es besteht also eine Analogie mit den Verhältnissen, welche wir bei der Dissociation eines Gases vorfinden, je nachdem dieses eine Verbindung oder ein Element vorstellt:

$$\overset{+-+-}{H\,Cl} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + \overset{+-}{\bigcirc}$$

dagegen:

$$\overset{+-+-}{H\,H} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{+}{H}$$

Vorübergehend sei darauf hingewiesen, dass der Auftritt von Elektronen der Kathodenstrahlen u. s. w. oft als Eintritt einer weitern Dissociationsstufe aufgefasst werden kann, z. B.:

1. $\overset{+-+-}{H\,H} \rightleftarrows \overset{+-}{H} + \overset{+}{H}$
2. $\overset{+--}{H} \rightleftarrows \overset{+-}{H} + (-)$
3. $\overset{+-}{H} \rightleftarrows \overset{+}{H} + (-)$

oder:

$\overset{+-}{Hg} \rightleftarrows \overset{+}{Hg} + (-)$ } einatomige Gase.

Von den Suspensionen und Kolloiden zweiter Art beanspruchen diejenigen amphoterer Körper ein besonderes Interesse. Da nämlich nach der Nernstschen Theorie die Anzahl Ionen, die ausgesendet, resp. aufgenommen werden, von der Ionenkonzentration in der Lösung abhängt, werden diese amphoteren Körper in saurer Lösung positiv, in alkalischer negativ sein müssen — wie es auch experimentell gefunden worden ist —, je nachdem sie etwa positive Wasserstoffionen und negative Hydroxylionen aufnehmen oder entsenden. Wir haben gesehen, dass positive Suspensionen besonders langsam durch Säuren, negative Suspensionen besonders langsam durch Alkalien gefällt werden. Hardys Beobachtung, dass die Stabilität des Proteïns im isoelektrischen Punkte am klein-

sten ist, kann also nicht befremden[1]). In der Tat erscheint eine solche Suspension eines amphoteren Körpers in reinem Wasser wie die Aufschlämmung eines schwerlöslichen Elektrolyten. In andern Flüssigkeiten, von höherer dissociierender Kraft, die keine Wasserstoff- und Hydroxylionen enthalten, wäre eine Unterscheidung vielleicht unmöglich, in bestimmten Lösungen etc. kann sich aber eine elektromotorische Wirksamkeit entwickeln, wie sie etwa an Superoxyden auftritt, die von Tower[2]) verfolgt worden ist, und wie ich es demnächst an der Hand einer grössern Zahl von Beispielen in allgemeiner Form beschreiben werde.

## Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Beschreibung der Kolloide und der Auffassung, die man sich wohl von ihrer Natur zu bilden hat, werden die Theorien besprochen, welche zur Erklärung ihrer Eigenschaften aufgestellt worden sind.

Dieselben werden bei systematischer experimenteller Prüfung als unzureichend erkannt, und es wird zur Aufstellung einer eigenen Theorie geschritten, welche von energetischen Betrachtungen ausgeht, und deren Konsequenzen experimentelle Betätigung finden.

Eine weitere Prüfung berührt die Schwierigkeiten, welche bei der Heranziehung des Begriffs der elektrischen Doppelschicht für die Vorstellung der Ausbildung von Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Lösung u.s.w. entstehen. Es wird daher diese Betrachtungsweise verlassen, und dabei ergibt es sich, dass sämtliche Eigentümlichkeiten ohne Heranziehung der elektrischen Doppelschicht und lediglich mittels der Anwendung gut bekannter elektromotorischer Vorgänge sich darstellen lassen.

[1]) Übrigens ist hier die Fällungsgeschwindigkeit auch eine Funktion der Grösse der umgeänderten Teilchen, je kleiner diese sind, um so grösser wird die Stabilität im isoelektrischen Punkte.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 17 (1895).

# Polarimetrische Untersuchungen. II[1]).
# Die Rotationsdispersion in Lösungen.

Von

**Chr. Winther.**

(Mit 11 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Resultate (die weinsauren Ester, Dipropyltartrat in Äthylenbromid, Diäthyltartrat in Isobutylalkohol, Dipropyltartrat in Isobutylalkohol, Diäthyltartrat in Benzol, Dipropyltartrat in Benzol, Weinsäure in Wasser, Weinsäure in Äthylalkohol, Äpfelsäure in Wasser. — III. Der „rationelle Dispersionskoeffizient". — IV. Der Einfluss des Lösungsmittels. — Zusammenfassung der Resultate.

## I. Einleitung.

Als Hauptresultat meiner ersten Arbeit über die Dispersion (loc. cit.) ist der Nachweis anzusehen, dass der gewöhnliche Dispersionskoeffizient, der ja bei den normal dispergierenden Körpern so ausgezeichnete Dienste leistet, bei den anomal dispergierenden vollständig unbrauchbar wird; bei diesen letztern aber durch einen andern Begriff, den „rationellen Dispersionskoeffizienten", ersetzt werden kann, welcher, wie auch der gewöhnliche, von der Temperatur unabhängig ist. Dieser Nachweis wurde in der genannten Arbeit für die drei niedrigsten weinsauren Ester, sowie für die aus wässrigen Lösungen extrapolierten Werte für reine Weinsäure und reine Äpfelsäure, also für lauter reine aktive Körper durchgeführt.

Der gewöhnliche Dispersionskoeffizient zeichnet sich nun, wenn er überhaupt gebraucht werden kann, dadurch aus, dass er von der Konzentration praktisch unabhängig ist. Da nun der „rationelle Dispersionskoeffizient" bei den anomal dispergierenden Körpern den gewöhnlichen ersetzen kann, wird es besonderes Interesse haben, zu untersuchen, ob er auch, wie der gewöhnliche Koeffizient, für alle Lösungen eines bestimmten, aktiven Körpers gleich ist.

Diese Abhandlung enthält die Resultate meiner Untersuchungen über diese Frage. Ich habe dazu erstens meine frühern Beobachtungen über Lösungen von Weinsäure in Wasser und Äthylalkohol und von

[1]) Abhandl. I. in Dieser Zeitschr. **41**, 161 (1902).

Äpfelsäure in Wasser benutzt. Daneben habe ich die folgenden neuen Lösungen untersucht: Diäthyltartrat in Benzol und Isobutylalkohol; Dipropyltartrat in Benzol, Isobutylalkohol und Äthylenbromid. Dass ich auch hier stets die weinsauren Ester angewendet habe, ist darin begründet, dass die Drehung und Dispersion dieser Körper so ungewöhnlich stark mit Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel variieren, dass man einigermassen genaue Resultate erhalten kann, obgleich die Untersuchungen nicht als Präzisionsbestimmungen ausgeführt sind. Für mehrere der neuen Lösungen habe ich neue Präparate der betreffenden Ester gebraucht; ich habe daher zur Kontrolle die Drehung und Dispersion dieser neuen Präparate etwa in gleichem Umfange wie früher untersucht. Die dabei erhaltenen Werte fallen vollständig mit den früher erhaltenen zusammen, wie die betreffenden Tabellen zeigen.

Die Untersuchungsmethode ist genau dieselbe wie früher. Von technischen Einzelheiten ist nur zu nennen, dass ich jetzt, anstatt der Glaskuvetten, für die Strahlenfilter die von mir an anderm Orte[1]) beschriebenen Kuvetten aus Holz und Glas brauchte. Sie haben auch bei längerm Gebrauche sehr gute Dienste geleistet.

Aus den in dieser Abhandlung aufgeführten 465 Drehungswinkeln (Mitteln aus 2790 Ablesungen) berechnet, sind die durchschnittlichen mittlern Fehler eines Drehungswinkels (Mittel von sechs Ablesungen) für:

| Rot | Gelb | Grün | Hellblau | Dunkelblau |
|---|---|---|---|---|
| 0·0132° | 0·0111° | 0·0132° | 0·0183° | 0·0197° |

Diese Werte sind etwa zweimal so gross, wie die in meiner frühern Abhandlung (loc. cit. S. 172) berechneten; doch treten sie stets weit in den Hintergrund gegen die Temperaturfehler.

## II. Resultate.

Im folgenden werden die Farben: rot, gelb, grün, hellblau und dunkelblau durch *r*, *g*, *gr*, *hb* und *db* bezeichnet.

$\alpha$ ist der beobachtete Drehungswinkel; jede Zahl ist das Mittel aus sechs Ablesungen.

$[\alpha]_r$, $[\alpha]_g$ u. s. w. sind die spezifischen Drehungen für die betreffenden Farben.

$t$ ist die Beobachtungstemperatur; jede Zahl ist das Mittel aus zwei Ablesungen, die eine vor und die andere nach den Drehungsbestimmungen.

$d^t_4$ ist die Dichte bei $t°$, mit Wasser bei 4° als Einheit.

$\lambda$ ist die Wellenlänge des optischen Schwerpunkts der Filter.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1976 (1902).

### Die weinsauren Ester.

Da die Präparate, welche für die meisten Lösungen gebraucht werden sollten, einer neuen Sendung von Kahlbaum entstammten, bestimmte ich deren Drehungskonstanten wieder.

Dichten $d^t_4$.

Diäthyltartrat.

| $t$ | beobachtete | ausgeglichene |
|---|---|---|
| 20 | 1·2025 | 1·2027 |
| 30 | 1·1929 | 1·1929 |
| 40 | 1·1832 | 1·1831 |
| 50 | 1·1731 | 1·1733 |
| 60 | 1·1636 | 1·1635 |

Dipropyltartrat.

| $t$ | beobachtete | ausgeglichene |
|---|---|---|
| 20 | 1·1389 | 1·1391 |
| 30 | 1·1306 | 1·1301 |
| 40 | 1·1212 | 1·1211 |
| 50 | 1·1120 | 1·1121 |
| 60 | 1·1027 | 1·1031 |

Drehungswinkel.

Diäthyltartrat.

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| 15·9 | + 7·77 | 15·6 | + 8·34 | 15·6 | + 8·03 | 15·7 | + 4·29 | 15·6 | + 2·15 |
| 29·7 | 8·88 | 30·1 | 9·99 | 29·9 | 10·16 | 29·8 | 7·41 | 29·8 | 5·60 |
| 39·2 | 9·62 | 39·2 | 10·91 | 38·7 | 11·27 | 38·9 | 9·30 | 38·7 | 7·70 |
| 49·8 | 10·36 | 49·6 | 11·77 | 49·6 | 12·50 | 49·7 | 11·08 | 49·7 | 9·86 |
| 59·5 | 10·84 | 59·3 | 12·55 | 59·0 | 13·43 | 59·1 | 12·59 | 59·2 | 11·52 |

Dipropyltartrat.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14·5 | + 11·17 | 14·3 | + 12·90 | 14·3 | + 14·03 | 14·4 | + 13·49 | 14·3 | + 12·43 |
| 28·3 | 12·17 | 28·4 | 14·20 | 28·0 | 15·75 | 28·0 | 15·96 | 28·2 | 15·29 |
| 39·8 | 12·93 | 40·3 | 15·24 | 40·0 | 17·06 | 39·7 | 17·92 | 39·8 | 17·47 |
| 50·7 | 13·55 | 51·0 | 16·05 | 50·7 | 18·01 | 50·1 | 19·40 | 50·4 | 19·11 |
| 60·5 | 13·95 | 59·6 | 16·47 | 60·0 | 18·79 | 60·4 | 20·68 | 60·7 | 20·63 |

Aus diesen Werten habe ich die Drehungswinkel für die Temperaturen 20, 30, 40, 50 und 60° interpoliert. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den ausgeglichenen Drehungswinkeln sind:

Diäthyltartrat.

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| + 0·03 | 0·00 | 0·00 | + 0·04 | + 0·06 |
| − 0·03 | − 0·01 | + 0·03 | − 0·04 | − 0·08 |
| 0·00 | + 0·01 | 0·00 | + 0·04 | + 0·03 |
| + 0·04 | − 0·04 | − 0·01 | − 0·06 | − 0·01 |
| − 0·04 | + 0·02 | 0·00 | + 0·04 | 0·00 |

Dipropyltartrat.

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| + 0·01 | + 0·04 | 0·00 | + 0·03 | + 0·02 |
| − 0·03 | − 0·05 | 0·00 | − 0·04 | − 0·03 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·01 | 0·00 | + 0·02 |
| + 0·03 | + 0·06 | − 0·03 | + 0·04 | − 0·05 |
| − 0·01 | − 0·03 | + 0·02 | − 0·03 | + 0·02 |

Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den oben angeführten, ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen.

Diäthyltartrat.

| $t$ | $r$ | | $g$ | | $gr$ | | $hb$ | | $db$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ |
| 20 | + 6·73 | + 0·01 | + 7·38 | 0·00 | + 7·24 | − 0·01 | + 4·39 | − 0·02 | + 2·71 | − 0·01 |
| 30 | 7·48 | 0·00 | 8·38 | + 0·01 | 8·51 | + 0·01 | 6·28 | 0·00 | 4·80 | − 0·01 |
| 40 | 8·17 | 0·00 | 9·28 | + 0·01 | 9·66 | + 0·01 | 7·99 | + 0·01 | 6·72 | − 0·01 |
| 50 | 8·80 | 0·00 | 10·09 | 0·00 | 10·69 | 0·00 | 9·53 | + 0·01 | 8·46 | 0·00 |
| 60 | 9·36 | + 0·01 | 10·80 | − 0·02 | 11·61 | − 0·01 | 10·90 | 0·00 | 10·01 | 0·00 |
| | Dipropyltartrat. | | | | | | | | | |
| 20 | + 10·17 | + 0·01 | + 11·81 | − 0·03 | + 12·98 | − 0·01 | + 12·77 | 0·00 | + 11·98 | + 0·01 |
| 30 | 10·89 | + 0·02 | 12·74 | 0·00 | 14·14 | − 0·01 | 14·46 | − 0·02 | 13·86 | − 0·01 |
| 40 | 11·54 | + 0·02 | 13·57 | 0·00 | 15·20 | 0·00 | 16·02 | − 0·02 | 15·59 | − 0·01 |
| 50 | 12·12 | + 0·02 | 14·31 | − 0·01 | 16·15 | 0·00 | 17·44 | − 0·01 | 17·16 | − 0·01 |
| 60 | 12·63 | 0·00 | 14·96 | − 0·03 | 17·00 | − 0·01 | 18·72 | 0·00 | 18·58 | + 0·01 |

(Über die Bedeutung von $\Delta$ siehe Seite 335).

Die entsprechenden Interpolationsformeln sind:

Diäthyltartrat.

| | | | Max. |
|---|---|---|---|
| $r$ | $\lambda = 658·0$ | $[\alpha] = + 8·17 + 0·0657\,(t-40) - 0·00031\,(t-40)^2$ | 146 |
| $g$ | $= 589·0$ | $= + 9·28 + 0·0855 - 0·00047$ | 131 |
| $gr$ | $= 534·5$ | $= + 9·66 + 0·1092 - 0·00059$ | 133 |
| $hb$ | $= 461·0$ | $= + 7·99 + 0·1627 - 0·00086$ | 135 |
| $db$ | $= 444·0$ | $= + 6·72 + 0·1825 - 0·00090$ | 141 |
| | | Mittel | 137 |

Dipropyltartrat.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $r$ | $\lambda = 656·5$ | $[\alpha] = + 11·54 + 0·0615\,(t-40) - 0·00035\,(t-40)^2$ | 128 |
| $g$ | $= 589·0$ | $= + 13·57 + 0·0787 - 0·00046$ | 126 |
| $gr$ | $= 532·0$ | $= + 15·20 + 0·1005 - 0·00052$ | 137 |
| $hb$ | $= 463·0$ | $= + 16·02 + 0·1488 - 0·00069$ | 148 |
| $db$ | $= 444·0$ | $= + 15·59 + 0·1650 - 0·00077$ | 147 |
| | | Mittel | 137 |

Diese Gleichungen sagen genau dasselbe, was meine frühern Untersuchungen dieser Ester gezeigt hatten: dass nämlich die Maxima der Temperaturgleichungen von der Wellenlänge praktisch unabhängig sind. Ich habe früher für die drei weinsauren Ester das gemeinsame Maximum 149° gefunden, während die neuen Bestimmungen die Maximaltemperatur 137° geben. Wenn man die für diese Rechnungen notwendigen grossen Extrapolationen bedenkt, ist die Übereinstimmung nicht schlecht.

Obwohl die neuen Bestimmungen genau dieselbe Maximaltemperatur (137°) für die untersuchten zwei Ester ergeben, habe ich doch, aus Gründen, welche erst später entwickelt werden können (siehe S. 347), nicht diese Temperatur, sondern die Temperatur 140° als Maximum-

temperatur betrachtet. Mit Hilfe dieser Temperatur berechnen sich dann die folgenden Gleichungen:

Diäthyltartrat.

$r$ $[\alpha] = +11{\cdot}46 - 0{\cdot}000329\,(t-140)^2$
$g$ $= +13{\cdot}57 - 0{\cdot}000430$
$gr$ $= +15{\cdot}11 - 0{\cdot}000546$
$hb$ $= +16{\cdot}09 - 0{\cdot}000811$
$db$ $= +15{\cdot}85 - 0{\cdot}000912$

Dipropyltartrat.

$r$ $[\alpha] = +14{\cdot}60 - 0{\cdot}000308\,(t-140)^2$
$g$ $= +17{\cdot}51 - 0{\cdot}000394$
$gr$ $= +20{\cdot}22 - 0{\cdot}000502$
$hb$ $= +23{\cdot}48 - 0{\cdot}000744$
$db$ $= +23{\cdot}85 - 0{\cdot}000825$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen Seite 334 unter $\Delta$.

Die aus diesen Gleichungen berechneten „rationellen Dispersionskoeffizienten" sind:

| | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Diäthyltartrat | 0·76 | 1·27 | 1·89 | 2·12 |
| Dipropyltartrat | 0·78 | 1·27 | 1·89 | 2·09 |

Diese Werte stimmen mit den früher gefundenen vorzüglich überein.

**Dipropyltartrat in Äthylenbromid gelöst.**

Das Dipropyltartrat war das ältere Präparat (I, loc. cit. S. 174 f.). Das Äthylenbromid wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Siedepunkt 130°. Drei verschiedene Lösungen wurden untersucht.

Lösung Nr. I enthielt 74·71 Gewichtsprozente Ester,
„ „ II „ 45·00 „ „
„ „ III „ 15·29 „ „

Dichten $d\,^t/_4$.

| $t$ | I | | II | | III | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtete | ausgeglichene | beobachtete | ausgeglichene | beobachtete | ausgeglichene |
| 20 | 1·2916 | 1·2913 | 1·5293 | 1·5302 | 1·8868 | 1·8876 |
| 30 | 1·2803 | 1·2802 | 1·5168 | 1·5168 | 1·8704 | 1·8705 |
| 40 | 1·2682 | 1·2691 | 1·5036 | 1·5034 | 1·8544 | 1·8534 |
| 50 | 1·2581 | 1·2580 | 1·4902 | 1·4900 | 1·8363 | 1·8363 |
| 60 | 1·2473 | 1·2469 | 1·4765 | 1·4766 | 1·8185 | 1·8192 |
| 70 | 1·2358 | 1·2357 | 1·4631 | 1·4632 | 1·8019 | 1·8021 |

Das Verhältnis zwischen Dichte und Konzentration kann hier nicht durch eine gewöhnliche Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden.

## Drehungswinkel.

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* |
| Lösung I: | | | | | | | | | |
| 23·6 | + 7·84 | 23·8 | + 8·93 | 23·4 | + 9·30 | 23·4 | + 7·96 | 23·5 | + 6·62 |
| 31·3 | 8·43 | 31·4 | 9·70 | 33·3 | 10·48 | 31·8 | 9·50 | 32·6 | 8·57 |
| 44·0 | 9·23 | 44·0 | 10·72 | 43·6 | 11·61 | 43·2 | 11·36 | 43·0 | 10·55 |
| 54·0 | 9·71 | 53·3 | 11·33 | 54·0 | 12·54 | 54·0 | 12·78 | 54·0 | 12·22 |
| 62·8 | 10·09 | 60·5 | 11·81 | 61·1 | 13·16 | 62·2 | 13·76 | 61·9 | 13·26 |
| 71·4 | 10·39 | 71·3 | 12·37 | 70·9 | 13·79 | 71·2 | 14·73 | 70·8 | 14·35 |
| Lösung II: | | | | | | | | | |
| 23·0 | + 3·89 | 23·1 | + 4·10 | 22·9 | + 3·80 | 23·0 | + 1·53 | 23·0 | + 0·14 |
| 31·5 | 4·36 | 33·0 | 4·83 | 32·6 | 4·76 | 31·5 | 2·85 | 32·2 | 1·63 |
| 44·0 | 5·09 | 41·4 | 5·52 | 43·5 | 5·80 | 45·2 | 4·64 | 42·9 | 3·41 |
| 52·8 | 5·43 | 52·2 | 6·09 | 53·0 | 6·56 | 53·0 | 5·54 | 53·0 | 4·66 |
| 61·8 | 5·76 | 60·9 | 6·67 | 62·1 | 7·10 | 62·2 | 6·46 | 62·1 | 5·80 |
| 71·9 | 6·15 | 71·3 | 7·16 | 70·9 | 7·70 | 71·5 | 7·36 | 70·8 | 6·71 |
| Lösung III: | | | | | | | | | |
| 23·2 | + 0·72 | 23·2 | + 0·55 | 23·1 | + 0·12 | 23·2 | − 1·58 | 23·2 | − 2·33 |
| 32·7 | 1·00 | 33·3 | 0·91 | 32·3 | 0·60 | 31·5 | 0·93 | 31·7 | 1·64 |
| 46·1 | 1·33 | 46·5 | 1·36 | 46·1 | 1·15 | 45·7 | + 0·06 | 45·2 | 0·59 |
| 53·7 | 1·50 | 52·5 | 1·52 | 54·4 | 1·48 | 54·4 | 0·52 | 54·3 | 0·06 |
| 61·8 | 1·74 | 61·0 | 1·81 | 61·4 | 1·77 | 61·6 | 0·90 | 62·0 | + 0·42 |
| 71·0 | 1·88 | 70·8 | 2·01 | 70·4 | 1·97 | 70·9 | 1·28 | 71·2 | 0·97 |

Aus diesen Werten habe ich die Drehungswinkel für 20, 30, 40, 50 und 60° interpoliert. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den ausgeglichenen Winkeln sind:

Lösung I:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| − 0·01 | − 0·05 | 0·00 | 0·00 | − 0·06 |
| + 0·02 | + 0·02 | − 0·01 | + 0·04 | 0·00 |
| + 0·03 | + 0·02 | + 0·02 | + 0·07 | + 0·07 |
| − 0·01 | − 0·02 | − 0·01 | − 0·02 | 0·00 |
| − 0·01 | + 0·01 | + 0·03 | − 0·04 | − 0·03 |
| − 0·01 | 0·00 | − 0·02 | − 0·03 | + 0·03 |

Lösung II:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | − 0·06 | 0·00 | 0·00 | − 0·03 |
| − 0·02 | − 0·05 | − 0·04 | + 0·05 | − 0·07 |
| + 0·06 | + 0·08 | + 0·01 | + 0·02 | + 0·10 |
| 0·00 | − 0·02 | + 0·02 | 0·00 | − 0·01 |
| − 0·04 | + 0·06 | − 0·06 | − 0·05 | + 0·05 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·03 | 0·00 | 0·00 |

Lösung III:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·00 | 0·00 | − 0·01 | 0·00 |
| + 0·02 | − 0·01 | + 0·02 | 0·00 | + 0·02 |
| 0·00 | + 0·01 | − 0·03 | + 0·03 | + 0·07 |
| − 0·02 | − 0·01 | − 0·01 | − 0·01 | − 0·02 |
| + 0·03 | + 0·04 | + 0·05 | + 0·01 | − 0·03 |
| − 0·03 | − 0·02 | − 0·02 | − 0·01 | − 0·03 |

Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den oben angeführten, ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen:

| $t$ | $r$ | | $g$ | | $gr$ | | $hb$ | | $db$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ |
| Lösung I: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 7·85 | − 0·04 | + 8·93 | 0·00 | + 9·19 | − 0·01 | + 7·59 | 0·00 | + 6·12 | − 0·06 |
| 30 | 8·70 | + 0·01 | 9·99 | + 0·01 | 10·59 | + 0·02 | 9·57 | 0·00 | 8·41 | + 0·01 |
| 40 | 9·46 | + 0·03 | 10·95 | 0·00 | 11·83 | + 0·01 | 11·39 | + 0·01 | 10·49 | + 0·05 |
| 50 | 10·13 | + 0·03 | 11·83 | 0·00 | 12·97 | + 0·01 | 13·04 | + 0·01 | 12·35 | + 0·05 |
| 60 | 10·72 | + 0·01 | 12·62 | 0·00 | 13·99 | 0·00 | 14·53 | + 0·01 | 13·99 | + 0·02 |
| 70 | 11·21 | − 0·04 | 13·32 | 0·00 | 14·89 | − 0·01 | 15·84 | 0·00 | 15·40 | − 0·06 |
| Lösung II: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 5·40 | + 0·01 | + 5·70 | + 0·07 | + 5·04 | − 0·03 | + 1·54 | 0·00 | − 0·52 | + 0·04 |
| 30 | 6·31 | 0·00 | 6·82 | − 0·02 | 6·64 | 0·00 | 3·79 | − 0·01 | + 1·96 | − 0·02 |
| 40 | 7·15 | − 0·01 | 7·89 | − 0·06 | 8·10 | + 0·03 | 5·87 | − 0·01 | 4·26 | − 0·04 |
| 50 | 7·92 | − 0·01 | 8·90 | − 0·07 | 9·40 | + 0·03 | 7·76 | − 0·01 | 6·38 | − 0·03 |
| 60 | 8·62 | 0·00 | 9·86 | − 0·02 | 10·56 | + 0·02 | 9·47 | 0·00 | 8·31 | 0·00 |
| 70 | 9·25 | + 0·01 | 10·76 | + 0·07 | 11·56 | − 0·03 | 10·98 | 0·00 | 10·05 | + 0·04 |
| Lösung III: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 2·19 | + 0·09 | + 1·50 | + 0·07 | − 0·17 | − 0·03 | − 6·35 | − 0·10 | − 8·98 | + 0·18 |
| 30 | 3·20 | − 0·02 | 2·79 | − 0·03 | + 1·61 | − 0·01 | 3·62 | + 0·02 | 6·24 | − 0·04 |
| 40 | 4·16 | − 0·08 | 4·02 | − 0·07 | 3·25 | + 0·02 | 1·16 | + 0·08 | 3·63 | − 0·15 |
| 50 | 5·10 | − 0·07 | 5·18 | − 0·06 | 4·72 | + 0·02 | + 1·03 | + 0·09 | 1·16 | − 0·15 |
| 60 | 5·99 | − 0·02 | 6·27 | − 0·01 | 6·03 | + 0·01 | 2·93 | + 0·03 | + 1·18 | − 0·04 |
| 70 | 6·85 | + 0·09 | 7·28 | + 0·07 | 7·17 | − 0·03 | 4·55 | − 0·10 | 3·38 | + 0·18 |

(Über die Bedeutung von $\Delta$ siehe Seite 341).

Diese Tabellen zeigen, dass die Drehung des Dipropyltartrats durch Verdünnung mit Äthylenbromid stark abnimmt und schliesslich seine Richtung umkehrt. Die Änderungen steigen von rot bis dunkelblau.

Bei niedern Temperaturen, z. B. 20°, ist die Dispersion des reinen Dipropyltartrats anomal mit Maximum für Grün. Durch Erwärmung bewegt sich das Maximum gegen das blaue Ende des Spektrums, wodurch die Dispersion schliesslich normal wird (bei ca. 70°), mit Maximum im Ultraviolett. Durch Verdünnung mit Äthylenbromid geht das Maximum gegen das rote Ende des Spektrums hin, wodurch die Dispersion schliesslich normal wird, mit Maximum im Ultrarot (Fig. 1).

Geht man von dem reinen Dipropyltartrat bei so hohen Temperaturen, dass seine Dispersion normal ist (ca. 70°), aus, so wird diese normale Dispersion durch Verdünnung mit Äthylenbromid zuerst anomal, um bei fortgesetzter Verdünnung, indem das Maximum über das Spektrum hin von blau bis rot geht, wieder normal zu werden (Fig. 2).

Es ist dies sehr nahe dasselbe Verhalten, das ich früher für wässrige Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen nachgewiesen habe (loc. cit. S. 188 und 194). Es besteht doch ein anscheinend bedeutsamer Unterschied zwischen den zwei genannten Beispielen und dem hier beschrie-

benen. Bei den Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen haben Verdünnung und Erwärmung die gleiche Wirkung auf die Dispersion, während hier Verdünnung und Abkühlung gleich wirken, ganz wie bei den alkoholischen Weinsäurelösungen (loc. cit. S. 203).

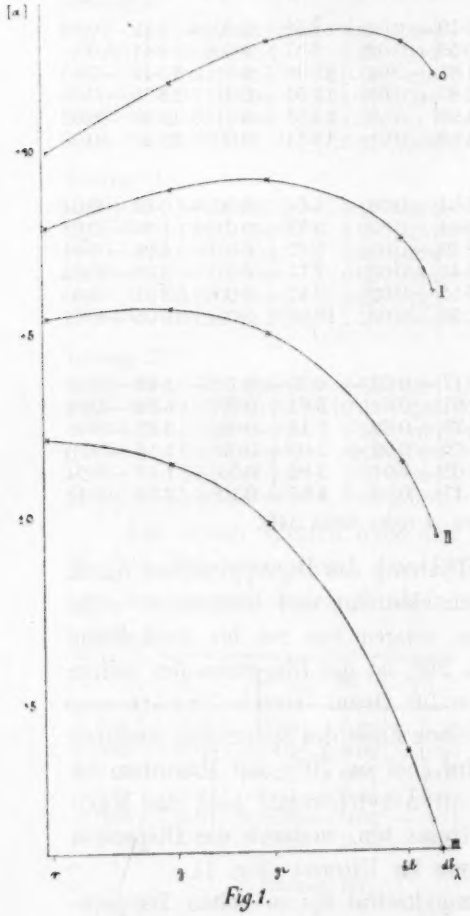



*Fig. 1.*

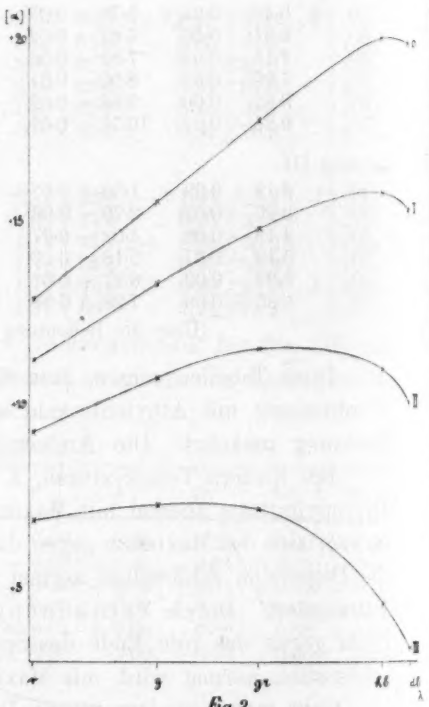



*Fig. 2.*

Dieser Unterschied ist mit dem Verhältnis der Drehungsgrösse selbst gegen Temperatur und Konzentration eng verknüpft. In den beiden erstgenannten Beispielen geht die Drehung für jede einzelne Farbe in derselben Richtung durch Verdünnung und Erwärmung (in positiver Richtung bei den Weinsäurelösungen, in negativer Richtung bei den Äpfelsäurelösungen). In den beiden letztgenannten Beispielen dagegen wirken Verdünnung und Abkühlung gleich auf die Drehung (in negativer Richtung in beiden Fällen). Es hat sich nun in allen

Fällen ohne Ausnahme gezeigt, dass die Änderung der spezifischen Drehung in einem ganz bestimmten Verhältnis zu der Wellenlänge steht, indem sie mit der Brechbarkeit mehr oder weniger steigt. Das Verhalten der Drehung gegenüber Temperatur und Konzentration wird also immer das Verhalten der Dispersion gegenüber denselben Faktoren bestimmen.

In der *a*-Weinsäuregruppe, insofern sie untersucht ist (von der Weinsäure bis Dipropyltartrat), gilt z. B. die Regel, dass die Drehung durch Erwärmung gegen wachsende positive Werte geht. Wenn es sich nun zeigt, dass Weinsäure oder einer ihrer Ester beim Lösen in einem beliebigen Lösungsmittel grössere positive Drehungen für z. B. Natriumlicht erhält, als sie (resp. er) in reinem Zustande besitzt, so folgt daraus ohne weiteres, dass die Dispersion durch diesen Lösungsprozess dieselbe Änderung erfährt, wie durch Erwärmung des reinen Körpers, d. h. das Drehungsmaximum geht von rot gegen violett hin. Nimmt dagegen die Drehung für eine beliebige Farbe durch Lösen ab, so wird gleichzeitig die Dispersion auf dieselbe Weise wie bei Abkühlung des reinen Körpers verändert, d. h. das Maximum geht von violett gegen rot hin.

Anderseits wird man durch Betrachtung der abgelesenen Drehungswinkel für verschiedene Farben und Vergleichung mit der Dispersion des reinen Körpers bei derselben Temperatur ohne weiteres sehen können, ob die spezifischen Drehungen der betreffenden Lösung grösser oder kleiner als diejenigen des reinen Körpers sind.

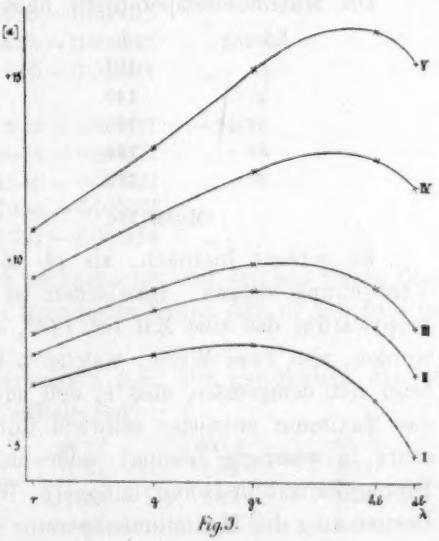


*Fig. 3.*

Die obigen Entwicklungen werden durch die Fig. 1 und 2, wo die Drehung durch Verdünnung abnimmt, sowie durch Fig. 3, wo das entgegengesetzte stattfindet, veranschaulicht. Fig. 3 ist eine Darstellung des Verhaltens wässriger Weinsäurelösungen bei 20°. Die Werte sind die früher beobachteten (loc. cit. aus den Gleichungen S. 185 berechnet).

Den oben (S. 337) aufgeführten spezifischen Drehungen entsprechen die folgenden Temperaturgleichungen:

| | | Max. |
|---|---|---|
| | Rot. $\lambda = 658{\cdot}0$. | |
| I. | $[\alpha] = +10{\cdot}13 + 0{\cdot}0628\,(t-50) - 0{\cdot}00044\,(t-50)^2$ | 121 |
| II. | $= +7{\cdot}92 + 0{\cdot}0735 - 0{\cdot}00035$ | 155 |
| III. | $= +5{\cdot}10 + 0{\cdot}0913 - 0{\cdot}00019$ | 290 |
| | Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$. | |
| I. | $[\alpha] = +11{\cdot}83 + 0{\cdot}0834\,(t-50) - 0{\cdot}00044\,(t-50)^2$ | 145 |
| II. | $= +8{\cdot}90 + 0{\cdot}0985 - 0{\cdot}00027$ | 232 |
| III. | $= +5{\cdot}18 + 0{\cdot}1121 - 0{\cdot}00035$ | 210 |
| | Grün. $\lambda = 533{\cdot}5$. | |
| I. | $[\alpha] = +12{\cdot}97 + 0{\cdot}1080\,(t-50) - 0{\cdot}00060\,(t-50)^2$ | 140 |
| II. | $= +9{\cdot}40 + 0{\cdot}1229 - 0{\cdot}00075$ | 132 |
| III. | $= +4{\cdot}72 + 0{\cdot}1387 - 0{\cdot}00081$ | 136 |
| | Hellblau. $\lambda = 463{\cdot}5$. | |
| I. | $[\alpha] = +13{\cdot}04 + 0{\cdot}1567\,(t-50) - 0{\cdot}00083\,(t-50)^2$ | 144 |
| II. | $= +7{\cdot}76 + 0{\cdot}1795 - 0{\cdot}00093$ | 147 |
| III. | $= +1{\cdot}03 + 0{\cdot}2040 - 0{\cdot}00140$ | 123 |
| | Dunkelblau. $\lambda = 444{\cdot}5$. | |
| I. | $[\alpha] = +12{\cdot}35 + 0{\cdot}1746\,(t-50) - 0{\cdot}00110\,(t-50)^2$ | 129 |
| II. | $= +6{\cdot}38 + 0{\cdot}2021 - 0{\cdot}00093$ | 159 |
| III. | $= -1{\cdot}16 + 0{\cdot}2405 - 0{\cdot}00067$ | 228 |

Die Maximumtemperaturen, nach den Lösungen geordnet, sind:

| Lösung | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| *r* | 121 | 155 | 290 |
| *g* | 145 | 232 | 210 |
| *gr* | 140 | 132 | 136 |
| *hb* | 144 | 147 | 123 |
| *db* | 129 | 159 | 228 |
| Mittel | 136 | 165 | 197 |

Es scheint hiernach, als ob die Maximumtemperaturen mit der Verdünnung steigen. Inzwischen ist das Maximum für das reine Dipropyltartrat das eine Mal bei 149°, das andere Mal bei 137° gefunden worden, also zwei Werte, welche höher als für Lösung I liegen. Es zeigt sich demgemäss, dass in den andern wohl untersuchten Beispielen das Maximum entweder schwach durch Verdünnung abnimmt (Weinsäure in wässriger Lösung), oder unregelmässig variiert (Diäthyl- und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol). Wenn man dabei bedenkt, dass die Bestimmung der Maximumtemperatur mit steigender Verdünnung immer schwieriger wird, wird man in erster Annäherung annehmen dürfen, dass die Maximumtemperatur unabhängig von der Konzentration ist.

Zur Bestimmung des Hauptmittels, womit gerechnet werden soll, habe ich auf die „Gewichte“ der Beobachtungen Rücksicht genommen,

indem das Mittel von den Maximumwerten der einzelnen Lösungen, mit den Konzentrationen dieser Lösungen multipliziert, gebildet wird. Auf diesem Wege findet man für Dipropyltartrat in Äthylenbromid das Hauptmittel 146°. Da das Maximum für das reine Dipropyltartrat bei 149°, für Lösung I bei 136° liegt, während das Hauptmittel aus sämtlichen Lösungen 146° ist, sieht man deutlich, wie wenig Bedeutung die aus den verdünntern Lösungen abgeleiteten Maximumtemperaturen besitzen, so dass die oben vorgenommene Verallgemeinerung sicher berechtigt ist.

Mit Hilfe der Maximumtemperatur 146° berechnen sich aus den spezifischen Drehungen die folgenden Gleichungen:

Lösung I:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | $[\alpha] = +13{\cdot}17 - 0{\cdot}000333\ (t-146)^2$ | |
| *g* | $= +15{\cdot}84 - 0{\cdot}000435$ | „ |
| *gr* | $= +18{\cdot}16 - 0{\cdot}000564$ | „ |
| *hb* | $= +20{\cdot}56 - 0{\cdot}000817$ | „ |
| *db* | $= +20{\cdot}77 - 0{\cdot}000919$ | „ |

Lösung II:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | $[\alpha] = +11{\cdot}44 - 0{\cdot}000381\ (t-146)^2$ | |
| *g* | $= +13{\cdot}59 - 0{\cdot}000501$ | „ |
| *gr* | $= +15{\cdot}32 - 0{\cdot}000645$ | „ |
| *hb* | $= +16{\cdot}38 - 0{\cdot}000935$ | „ |
| *db* | $= +16{\cdot}05 - 0{\cdot}001047$ | „ |

Lösung III:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | $[\alpha] = +9{\cdot}42 - 0{\cdot}000461\ (t-146)^2$ | |
| *g* | $= +10{\cdot}51 - 0{\cdot}000572$ | „ |
| *gr* | $= +11{\cdot}40 - 0{\cdot}000727$ | „ |
| *hb* | $= +10{\cdot}88 - 0{\cdot}001079$ | „ |
| *db* | $= +10{\cdot}27 - 0{\cdot}001224$ | „ |

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen S. 337 unter *Δ*.

Aus obigen Gleichungen berechnen sich wie gewöhnlich die folgenden „rationellen Dispersionskoeffizienten".

| | *r* : *g* | *gr* : *g* | *hb* : *g* | *db* : *g* |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | 0·77 | 1·30 | 1·88 | 2·11 |
| „ II: | 0·76 | 1·29 | 1·87 | 2·09 |
| „ III: | 0·81 | 1·27 | 1·89 | 2·14 |

Die Tabelle zeigt, dass der „rationelle Dispersionskoeffizient" unabhängig von der Konzentration ist.

**Diäthyltartrat in Isobutylalkohol gelöst.**

Das Diäthyltartrat war das neue Präparat, dessen Drehungskonstanten obenan (S. 333 ff.) stehen.

Der Isobutylalkohol war das reine, käufliche Präparat. Siedepunkt 106°. Fünf verschiedene Lösungen wurden untersucht.

Lösung Nr. I enthielt 80·97 Gewichtsprozente Ester
„ „ II „ 62·56 „ „
„ „ III „ 41·24 „ „
„ „ IV „ 21·61 „ „
„ „ V „ 13·82 „ „

Dichten $d^t/_4$.

| $t$ | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. Beobachtete Werte: | | | |
| 20 | 1·1021 | 1·0172 | 0·9338 | 0·8682 | 0·8446 |
| 30 | 1·0924 | 1·0089 | 0·9252 | 0·8601 | 0·8367 |
| 40 | 1·0828 | 0·9996 | 0·9169 | 0·8522 | 0·8288 |
| 50 | 1·0733 | 0·9907 | 0·9079 | 0·8437 | 0·8209 |
| 60 | 1·0637 | 0·9812 | 0·8985 | 0·8350 | 0·8123 |
| | | II. Ausgeglichene Werte: | | | |
| 20 | 1·1021 | 1·0179 | 0·9343 | 0·8686 | 0·8449 |
| 30 | 1·0925 | 1·0087 | 0·9254 | 0·8602 | 0·8368 |
| 40 | 1·0829 | 0·9995 | 0·9165 | 0·8518 | 0·8287 |
| 50 | 1·0733 | 0·9903 | 0·9076 | 0·8434 | 0·8206 |
| 60 | 1·0637 | 0·9811 | 0·8987 | 0·8350 | 0·8125 |

Auch hier konnte das Verhältnis der Dichte zur Konzentration nicht durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden.

Drehungswinkel.

| $r$ | | $g$ | | $gr$ | | $hb$ | | $db$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $a$ | $t$ | $a$ | $t$ | $a$ | $t$ | $a$ | $t$ | $a$ |
| Lösung I: | | | | | | | | | |
| 15·3 | + 4·55 | 15·8 | + 4·72 | 15·7 | + 4·13 | 15·5 | + 0·61 | 15·5 | — 1·26 |
| 30·8 | 5·70 | 33·1 | 6·38 | 31·7 | 6·20 | 30·8 | 3·54 | 30·8 | + 2·01 |
| 40·1 | 6·30 | 40·6 | 7·03 | 40·4 | 7·10 | 40·0 | 5·04 | 40·1 | 3·76 |
| 49·8 | 6·87 | 49·5 | 7·73 | 49·4 | 8·04 | 49·8 | 6·60 | 49·8 | 5·52 |
| 59·8 | 7·42 | 60·0 | 8·40 | 59·9 | 8·89 | 59·8 | 7·91 | 59·8 | 7·02 |
| Lösung II: | | | | | | | | | |
| 16·0 | + 2·94 | 16·0 | + 2·99 | 15·6 | + 2·45 | 15·7 | — 0·22 | 15·9 | — 1·57 |
| 30·1 | 3·84 | 30·1 | 4·02 | 30·4 | 3·88 | 30·3 | + 1·93 | 30·3 | + 0·78 |
| 40·5 | 4·27 | 40·5 | 4·71 | 41·1 | 4·75 | 40·7 | 3·23 | 40·5 | 2·17 |
| 51·8 | 4·84 | 51·9 | 5·36 | 49·7 | 5·45 | 51·0 | 4·44 | 51·5 | 3·64 |
| 61·4 | 5·17 | 61·7 | 5·82 | 60·6 | 6·14 | 61·1 | 5·39 | 61·0 | 4·61 |
| Lösung IV: | | | | | | | | | |
| 16·0 | + 1·62 | 16·0 | + 1·70 | 16·0 | + 1·40 | 16·0 | — 0·32 | 16·0 | — 1·10 |
| 30·0 | 2·16 | 30·1 | 2·37 | 29·9 | 2·22 | 29·7 | + 1·00 | 30·0 | + 0·37 |
| 39·8 | 2·55 | 40·0 | 2·84 | 40·0 | 2·87 | 39·8 | 1·87 | 39·8 | 1·39 |
| 49·5 | 2·73 | 49·8 | 3·19 | 49·7 | 3·25 | 49·5 | 2·55 | 49·5 | 2·14 |
| 61·3 | 3·11 | 61·9 | 3·49 | 61·5 | 3·70 | 61·3 | 3·25 | 61·3 | 2·88 |

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* |
| Lösung IV: | | | | | | | | | |
| 15·9 | + 0·85 | 16·0 | + 0·90 | 15·5 | + 0·74 | 15·6 | + 0·01 | 15·7 | − 0·42 |
| 31·5 | 1·20 | 31·6 | 1·25 | 31·4 | 1·21 | 31·4 | 0·70 | 31·4 | + 0·39 |
| 40·3 | 1·30 | 40·6 | 1·45 | 40·3 | 1·45 | 39·9 | 1·02 | 40·1 | 0·78 |
| 51·0 | 1·47 | 51·0 | 1·64 | 50·9 | 1·66 | 51·0 | 1·44 | 51·0 | 1·19 |
| 60·8 | 1·60 | 60·6 | 1·77 | 61·0 | 1·82 | 60·4 | 1·76 | 60·6 | 1·54 |
| Lösung V: | | | | | | | | | |
| 15·8 | + 0·53 | 16·1 | + 0·57 | 16·0 | + 0·49 | 15·8 | + 0·08 | 15·9 | − 0·25 |
| 30·8 | 0·68 | 30·8 | 0·78 | 31·0 | 0·72 | 31·1 | 0·42 | 31·1 | + 0·22 |
| 39·2 | 0·80 | 40·1 | 0·88 | 40·0 | 0·87 | 39·3 | 0·69 | 39·7 | 0·50 |
| 49·9 | 0·86 | 50·9 | 1·06 | 50·7 | 1·05 | 50·1 | 0·88 | 50·3 | 0·72 |
| 60·5 | 0·96 | 60·2 | 1·08 | 60·7 | 1·18 | 60·6 | 1·06 | 60·5 | 0·95 |

Hieraus wurden die Drehungswinkel für 20, 30, 40, 50 und 60° interpoliert. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den ausgeglichenen Drehungswinkeln sind:

Lösung I:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·00 | − 0·02 | − 0·02 | 0·00 |
| + 0·01 | − 0·02 | + 0·04 | + 0·03 | + 0·01 |
| 0·00 | 0·00 | − 0·02 | − 0·02 | − 0·02 |
| − 0·01 | + 0·02 | + 0·03 | + 0·04 | + 0·04 |
| 0·00 | 0·00 | − 0·02 | − 0·02 | − 0·04 |

Lösung II:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| − 0·06 | 0·00 | 0·00 | 0·00 | 0·00 |
| + 0·06 | − 0·02 | + 0·02 | + 0·02 | + 0·04 |
| − 0·03 | 0·09 | − 0·02 | − 0·02 | − 0·03 |
| + 0·04 | + 0·01 | + 0·02 | + 0·02 | + 0·04 |
| 0·00 | 0·00 | − 0·03 | − 0·03 | − 0·05 |

Lösung III:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | + 0·02 | + 0·06 | 0·00 | + 0·04 |
| − 0·03 | − 0·04 | − 0·06 | − 0·03 | − 0·07 |
| + 0·03 | + 0·01 | + 0·03 | 0·00 | + 0·02 |
| − 0·06 | + 0·02 | − 0·03 | − 0·01 | 0·00 |
| + 0·06 | 0·00 | 0·00 | 0·00 | 0·00 |

Lösung IV:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| − 0·02 | 0·00 | 0·00 | − 0·01 | 0·00 |
| + 0·04 | − 0·02 | − 0·02 | + 0·01 | 0·00 |
| − 0·01 | 0·00 | 0·00 | − 0·01 | 0·00 |
| 0·00 | + 0·01 | 0·00 | 0·00 | − 0·02 |
| 0·00 | 0·00 | 0·00 | − 0·01 | 0·00 |

Lösung V:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| + 0·01 | 0·00 | 0·00 | + 0·04 | + 0·01 |
| − 0·02 | 0·00 | − 0·01 | − 0·05 | − 0·03 |
| + 0·01 | − 0·02 | 0·00 | + 0·02 | + 0·01 |
| − 0·02 | + 0·04 | + 0·02 | − 0·01 | − 0·02 |
| + 0·01 | − 0·03 | 0·00 | 0·00 | + 0·01 |

Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen.

| $t$ | $r$ | | $g$ | | $gr$ | | $hb$ | | $db$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ |
| Lösung I: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 5·50 | + 0·02 | + 5·78 | + 0·01 | + 5·30 | 0·00 | + 1·70 | + 0·03 | − 0·29 | + 0·05 |
| 30 | 6·36 | − 0·01 | 6·93 | + 0·02 | 6·75 | 0·00 | 3·81 | − 0·02 | + 2·08 | − 0·03 |
| 40 | 7·17 | − 0·02 | 7·97 | + 0·01 | 8·07 | − 0·01 | 5·77 | − 0·03 | 4·29 | − 0·06 |
| 50 | 7·92 | − 0·01 | 8·91 | 0·00 | 9·27 | − 0·01 | 7·57 | − 0·02 | 6·34 | − 0·01 |
| 60 | 8·61 | + 0·02 | 9·76 | + 0·01 | 10·35 | 0·00 | 9·22 | + 0·04 | 8·23 | + 0·05 |
| Lösung II: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 5·09 | + 0·02 | + 5·18 | 0·00 | + 4·54 | + 0·02 | + 0·68 | + 0·01 | − 1·38 | + 0·04 |
| 30 | 6·00 | − 0·01 | 6·38 | 0·00 | 6·07 | − 0·01 | 2·96 | 0·00 | + 1·11 | 0·00 |
| 40 | 6·84 | − 0·02 | 7·48 | 0·00 | 7·48 | − 0·03 | 5·05 | 0·00 | 3·40 | − 0·02 |
| 50 | 7·62 | − 0·01 | 8·47 | 0·00 | 8·79 | − 0·01 | 6·94 | 0·00 | 5·50 | − 0·01 |
| 60 | 8·34 | + 0·02 | 9·36 | 0·00 | 9·98 | + 0·02 | 8·64 | + 0·01 | 7·41 | + 0·03 |
| Lösung III: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 4·65 | − 0·05 | + 4·93 | − 0·08 | + 4·23 | − 0·11 | + 0·23 | − 0·08 | − 1·69 | − 0·13 |
| 30 | 5·72 | + 0·02 | 6·90 | + 0·04 | 5·99 | + 0·04 | 2·74 | + 0·03 | + 1·18 | + 0·08 |
| 40 | 6·66 | + 0·04 | 7·48 | + 0·07 | 7·51 | + 0·09 | 4·97 | + 0·07 | 3·68 | + 0·14 |
| 50 | 7·47 | + 0·03 | 8·48 | + 0·03 | 8·79 | + 0·04 | 6·91 | + 0·03 | 5·81 | + 0·07 |
| 60 | 8·14 | − 0·05 | 9·30 | − 0·08 | 9·84 | − 0·10 | 8·57 | − 0·08 | 7·58 | − 0·14 |
| Lösung IV: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 5·11 | + 0·03 | + 5·31 | − 0·03 | + 4·74 | − 0·11 | + 1·12 | + 0·11 | − 1·01 | 0·00 |
| 30 | 6·14 | − 0·02 | 6·64 | + 0·02 | 6·40 | + 0·04 | 3·40 | − 0·07 | + 1·70 | 0·00 |
| 40 | 7·11 | − 0·03 | 7·82 | + 0·03 | 7·83 | + 0·09 | 5·59 | − 0·13 | 4·18 | 0·00 |
| 50 | 8·02 | − 0·01 | 8·86 | + 0·01 | 9·03 | + 0·04 | 7·69 | − 0·06 | 6·42 | 0·00 |
| 60 | 8·86 | + 0·03 | 9·76 | − 0·03 | 9·99 | − 0·11 | 9·69 | + 0·11 | 8·42 | 0·00 |
| Lösung V: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 4·97 | − 0·05 | + 5·42 | 0·00 | + 4·70 | + 0·11 | + 1·46 | − 0·08 | − 1·02 | − 0·12 |
| 30 | 6·04 | + 0·02 | 6·70 | 0·00 | 6·15 | − 0·07 | 3·88 | + 0·04 | + 1·81 | + 0·06 |
| 40 | 6·98 | + 0·04 | 7·87 | 0·00 | 7·59 | − 0·13 | 6·02 | + 0·09 | 4·29 | + 0·12 |
| 50 | 7·79 | + 0·02 | 8·93 | 0·00 | 9·00 | − 0·07 | 7·87 | + 0·05 | 6·42 | + 0·06 |
| 60 | 8·46 | − 0·05 | 9·88 | 0·00 | 10·40 | + 0·12 | 9·44 | − 0·08 | 8·20 | − 0·12 |

(Über die Bedeutung von $\Delta$ siehe S. 348.)

Die Tabellen zeigen, dass die Drehung des Diäthyltartrats durch Lösen in Isobutylalkohol auf eine sehr komplizierte Weise verändert wird. Die Drehung nimmt erst stark ab, steigt wieder und nimmt dann, wenigstens für einige der Farben, am Ende wieder ab. Ob die letzte Abnahme wirklich oder bloss in Beobachtungsfehlern begründet ist, kann vorläufig nicht sicher entschieden werden. Patterson[1]), der auch das Diäthyltartrat, in Isobutylalkohol gelöst, untersucht hat, aber nur für Natriumlicht, hat die schliessliche Abnahme nicht gefunden; dazu ist zu bemerken, dass meine Beobachtungen für gelbes Licht

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 477. (1901).

eine solche Abnahme auch nicht zeigen. Sie findet sich in ausgezeichneter Form nur in den Beobachtungen für rot (alle Temperaturen), grün (niedere Temperaturen), hellblau und dunkelblau (höhere Temperaturen). Da nun zugleich die vollständige Analogie, die sich sonst zwischen den Lösungen von Diäthyl- und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol findet (siehe S. 352), in mehrern Fällen eben von den verdünntesten Lösungen vernichtet wird, so kann man nicht das eigentümliche Verhalten dieser Lösungen für sicher nachgewiesen erachten. Als Ganzes genommen, deuten doch sämtliche Beobachtungen darauf hin, dass die Änderung der Drehung mit der Konzentration für die verdünnten Lösungen ganz anders verläuft als für die konzentrierten, wenn auch der Unterschied vielleicht nicht so weit geht, dass die Drehung abnimmt. Dass dies stattfindet, ist doch anderseits höchst wahrscheinlich, und diese Auffassung scheint auch darin eine bedeutsame Unterstützung zu erhalten, dass Patterson eben dieses Verhalten in einem so nahestehenden Fall wie Diäthyltartrat in Propylalkohol nachgewiesen hat[1]).

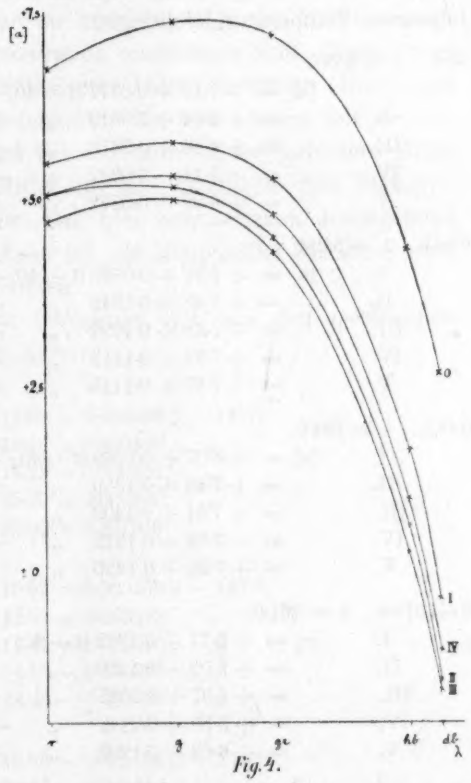


*Fig. 4.*

Einige der Konzentrationskurven für Diäthyltartrat in Isobutylalkohol finden sich in den Figg. 5—7 (S. 352).

Die grossen Variationen, welche die Drehung des Diäthyltartrats durch Lösen in Isobutylalkohol erleidet, muss, frühern Entwicklungen zufolge, in dem Verhalten der Dispersion wiederkehren. Diese Verhältnisse sind für die Temperatur 20° in Fig. 4 dargestellt. Sie enthält die Dispersionskurven für die Lösungen *O* (reines Diäthyltartrat, S. 334),

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 198 (1901).

I, II, III und IV, während die Lösung Nr. V nicht aufgenommen ist, wegen der nach obigem den betreffenden Zahlen anhaftenden Unsicherheit.

Indem die Drehung von Lösung *O* (reines Diäthyltartrat) durch I und II bis zu III abnimmt, muss die Dispersion sich auf dieselbe Weise verändern, wie wenn das reine Diäthyltartrat abgekühlt wird, d. h. das Drehungsmaximum soll nach rot hingehen, was auch deutlich der Fall ist. Wenn die Drehung wieder steigt, von Lösung III bis zu IV, soll das Maximum wieder gegen violett hin gehen. Die Kurve für Lösung IV passt ja auch sehr gut zwischen die Kurven für die benachbarten Lösungen.

Den oben aufgeführten spezifischen Drehungen entsprechen die folgenden Temperaturgleichungen:

| | | | | | Max. |
|---|---|---|---|---|---|
| Rot. $\lambda = 658{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 7{\cdot}17 + 0{\cdot}0777\,(t-40)$ | $- 0{\cdot}00029\,(t-40)^2$ | | 174 |
| II. | $=$ | $+ 6{\cdot}84 + 0{\cdot}0812$ | „ $- 0{\cdot}00031$ | „ | 171 |
| III. | $=$ | $+ 6{\cdot}66 + 0{\cdot}0872$ | „ $- 0{\cdot}00066$ | „ | 106 |
| IV. | $=$ | $+ 7{\cdot}11 + 0{\cdot}0937$ | „ $- 0{\cdot}00031$ | „ | 191 |
| V. | $=$ | $+ 6{\cdot}98 + 0{\cdot}0872$ | „ $- 0{\cdot}00066$ | „ | 106 |
| | | | | Mittel | 149 |
| Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 7{\cdot}97 + 0{\cdot}0995\,(t-40)$ | $- 0{\cdot}00050\,(t-40)^2$ | | 140 |
| II. | $=$ | $+ 7{\cdot}48 + 0{\cdot}1045$ | „ $- 0{\cdot}00052$ | „ | 140 |
| III. | $=$ | $+ 7{\cdot}48 + 0{\cdot}1092$ | „ $- 0{\cdot}00091$ | „ | 100 |
| IV. | $=$ | $+ 7{\cdot}82 + 0{\cdot}1112$ | „ $- 0{\cdot}00071$ | „ | 118 |
| V. | $=$ | $+ 7{\cdot}87 + 0{\cdot}1115$ | „ $- 0{\cdot}00055$ | „ | 141 |
| | | | | Mittel | 128 |
| Grün. $\lambda = 534{\cdot}5$. | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 8{\cdot}07 + 0{\cdot}1262\,(t-40)$ | $- 0{\cdot}00061\,(t-40)^2$ | | 143 |
| II. | $=$ | $+ 7{\cdot}48 + 0{\cdot}1360$ | „ $- 0{\cdot}00055$ | „ | 164 |
| III. | $=$ | $+ 7{\cdot}51 + 0{\cdot}1403$ | „ $- 0{\cdot}00119$ | „ | 99 |
| IV. | $=$ | $+ 7{\cdot}83 + 0{\cdot}1312$ | „ $- 0{\cdot}00116$ | „ | 97 |
| V. | $=$ | $+ 7{\cdot}59 + 0{\cdot}1425$ | „ $- 0{\cdot}00010$ | „ | (752) |
| | | | | Mittel | 128 |
| Hellblau. $\lambda = 461{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 5{\cdot}77 + 0{\cdot}1882\,(t-40)$ | $- 0{\cdot}00077\,(t-40)^2$ | | 162 |
| II. | $=$ | $+ 5{\cdot}05 + 0{\cdot}1990$ | „ $- 0{\cdot}00097$ | „ | 143 |
| III. | $=$ | $+ 4{\cdot}97 + 0{\cdot}2085$ | „ $- 0{\cdot}00142$ | „ | 113 |
| IV. | $=$ | $+ 5{\cdot}59 + 0{\cdot}2142$ | „ $- 0{\cdot}00046$ | „ | 273 |
| V. | $=$ | $+ 6{\cdot}02 + 0{\cdot}1995$ | „ $- 0{\cdot}00142$ | „ | 110 |
| | | | | Mittel | 156 |
| Dunkelblau. $\lambda = 444{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 4{\cdot}29 + 0{\cdot}2130\,(t-40)$ | $- 0{\cdot}00080\,(t-40)^2$ | | 173 |
| II. | $=$ | $+ 3{\cdot}40 + 0{\cdot}2197$ | „ $- 0{\cdot}00096$ | „ | 154 |
| III. | $=$ | $+ 3{\cdot}68 + 0{\cdot}2317$ | „ $- 0{\cdot}00184$ | „ | 103 |
| IV. | $=$ | $+ 4{\cdot}18 + 0{\cdot}2358$ | „ $- 0{\cdot}00119$ | „ | 139 |
| V. | $=$ | $+ 4{\cdot}29 + 0{\cdot}2305$ | „ $- 0{\cdot}00175$ | „ | 106 |
| | | | | Mittel | 136 |

Die Maximumtemperaturen variieren ganz unregelmässig von rot bis dunkelblau. Nach den Lösungen geordnet, findet dasselbe statt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *r* | 174 | 171 | 106 | 191 | 106 |
| *g* | 140 | 140 | 100 | 118 | 141 |
| *gr* | 143 | 164 | 99 | 97 | (752) |
| *hb* | 162 | 143 | 113 | 273 | 110 |
| *db* | 173 | 154 | 103 | 139 | 106 |
| Mittel | 158 | 154 | 104 | 160 | 116 |

Der in Klammern gesetzte Wert für Lösung V, grün, ist nicht bei der Bildung der Mittel verwendet worden, da er sich so ausserordentlich weit von den andern entfernt.

Es ist hiernach kaum daran zu zweifeln, dass die Maximumtemperaturen wirklich von der Konzentration unabhängig sind. Nimmt man nun die Maximumtemperatur für das reine Diäthyltartrat zu (137°), und multipliziert man die Maximumtemperatur für jede Lösung mit der betreffenden Konzentration, so wird das auf diese Weise gebildete Mittel 142°. Da das entsprechende Mittel für die Lösungen von Dipropyltartrat in Isobutylalkohol, welche den hier besprochenen durchgehend analog sind, bei 139° liegt, so habe ich als Hauptmittel für diese zwei Arten von Lösungen 140° genommen.

Mit Hilfe dieser Temperatur berechnen sich aus den spezifischen Drehungen die folgenden Gleichungen:

Lösung I:

$r \quad [\alpha] = +11{\cdot}08 - 0{\cdot}000389\,(t-140)^2$
$g \quad = +12{\cdot}94 - 0{\cdot}000498$ „
$gr \quad = +14{\cdot}39 - 0{\cdot}000631$ „
$hb \quad = +15{\cdot}20 - 0{\cdot}000940$ „
$db \quad = +15{\cdot}00 - 0{\cdot}001065$ „

Lösung II:

$r \quad [\alpha] = +10{\cdot}92 - 0{\cdot}000406\,(t-140)^2$
$g \quad = +12{\cdot}71 - 0{\cdot}000522$ „
$gr \quad = +14{\cdot}31 - 0{\cdot}000680$ „
$hb \quad = +14{\cdot}99 - 0{\cdot}000995$ „
$db \quad = +14{\cdot}41 - 0{\cdot}001099$ „

Lösung III:

$r \quad [\alpha] = +10{\cdot}98 - 0{\cdot}000436\,(t-140)^2$
$g \quad = +12{\cdot}87 - 0{\cdot}000546$ „
$gr \quad = +14{\cdot}43 - 0{\cdot}000701$ „
$hb \quad = +15{\cdot}32 - 0{\cdot}001042$ „
$db \quad = +15{\cdot}14 - 0{\cdot}001160$ „

Lösung IV:

$r \quad [\alpha] = +11{\cdot}83 - 0{\cdot}000469\,(t-140)^2$
$g \quad = +13{\cdot}36 - 0{\cdot}000556$ „

| | | | |
|---|---|---|---|
| | *gr* | $[\alpha] = +14{\cdot}29 - 0{\cdot}000656\,(t-140)^2$ | |
| | *hb* | $= +16{\cdot}43 - 0{\cdot}001071$ | „ |
| | *db* | $= +15{\cdot}96 - 0{\cdot}001179$ | „ |
| Lösung V: | | | |
| | *r* | $[\alpha] = +11{\cdot}30 - 0{\cdot}000436\,(t-140)^2$ | |
| | *g* | $= +13{\cdot}44 - 0{\cdot}000557$ | „ |
| | *gr* | $= +14{\cdot}84 - 0{\cdot}000712$ | „ |
| | *hb* | $= +15{\cdot}90 - 0{\cdot}000997$ | „ |
| | *db* | $= +15{\cdot}69 - 0{\cdot}001152$ | „ |

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen S. 344 unter *Δ*.

Wie die Figuren 5—7 oder die Tabellen Seite 344 zeigen, wird die Änderung der Drehung mit der Konzentration durch Erwärmung kleiner; doch ist diese Änderung selbst bei der Maximumtemperatur (140°) noch nicht verschwunden; die Form der Konzentrationskurven ist hier die gleiche wie bei niedern Temperaturen.

Aus obigen Gleichungen berechnen sich auf die gewöhnliche Weise die folgenden „rationellen Dispersionskoeffizienten".

| | *r* : *g* | *gr* : *g* | *hb* : *g* | *db* : *g* |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I | 0·78 | 1·27 | 1·89 | 2·14 |
| „ II | 0·78 | 1·30 | 1·91 | 2·11 |
| „ III | 0·80 | 1·28 | 1·91 | 2·12 |
| „ IV | 0·84 | 1·18 | 1·93 | 2·12 |
| „ V | 0·78 | 1·28 | 1·79 | 2·07 |
| | 0·80 | 1·26 | 1·89 | 2·11 |

Die Tabelle zeigt, dass der „rationelle Dispersionskoeffizient" trotz der sehr verwickelten Verhältnisse, welche mit Rücksicht auf die Drehung in den Lösungen von Diäthyltartrat in Isobutylalkohol obwalten, doch auch hier von der Konzentration unabhängig ist.

### Dipropyltartrat in Isobutylalkohol gelöst.

Das Dipropyltartrat war das neue Präparat, dessen Drehungskonstanten oben (Seite 333) mitgeteilt sind.

Der Isobutylalkohol war dasselbe Präparat, wie in der vorigen Untersuchung.

Fünf verschiedene Lösungen wurden untersucht.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösung Nr. | I | enthielt | 78·79 | Gewichtsprozente | Ester |
| „ „ | II | „ | 58·76 | „ | „ |
| „ „ | III | „ | 40·85 | „ | „ |
| „ „ | IV | „ | 23·16 | „ | „ |
| „ „ | V | „ | 15·31 | „ | „ |

## Dichten $d^t|_4$.

| $t$ | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. Beobachtete. | | |
| 20 | 1·0492 | 0·9750 | 0·9172 | 0·8645 | 0·8449 |
| 30 | 1·0401 | 0·9665 | 0·9099 | 0·8566 | 0·8369 |
| 40 | 1·0310 | 0·9579 | 0·9014 | 0·8486 | 0·8291 |
| 50 | 1·0219 | 0·9490 | 0·8925 | 0·8402 | 0·8210 |
| 60 | 1·0127 | 0·9398 | 0·8835 | 0·8317 | 0·8125 |
| | | | II. Ausgeglichene. | | |
| 20 | 1·0492 | 0·9752 | 0·9177 | 0·8647 | 0·8451 |
| 30 | 1·0401 | 0·9664 | 0·9093 | 0·8565 | 0·8370 |
| 40 | 1·0310 | 0·9576 | 0·9009 | 0·8483 | 0·8289 |
| 50 | 1·0219 | 0·9488 | 0·8925 | 0·8401 | 0·8208 |
| 60 | 1·0128 | 0·9400 | 0·8841 | 0·8319 | 0·8127 |

## Drehungswinkel.

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| Lösung I: | | | | | | | | | |
| 13·6 | + 7·42 | 14·0 | + 8·52 | 13·9 | + 9·19 | 13·7 | + 8·34 | 13·8 | + 7·45 |
| 26·1 | 8·23 | 29·0 | 9·66 | 28·1 | 10·61 | 27·5 | 10·47 | 26·8 | 9·71 |
| 40·7 | 8·89 | 39·8 | 10·34 | 38·7 | 11·58 | 40·6 | 12·14 | 39·4 | 11·61 |
| 52·1 | 9·38 | 52·7 | 11·03 | 52·8 | 12·49 | 52·4 | 13·29 | 52·9 | 13·11 |
| 61·7 | 9·72 | 63·0 | 11·50 | 62·8 | 13·04 | 62·2 | 14·28 | 62·0 | 14·09 |
| Lösung II: | | | | | | | | | |
| 14·5 | + 5·10 | 15·0 | + 5·86 | 15·0 | + 6·33 | 14·7 | + 5·75 | 14·9 | + 5·23 |
| 30·1 | 5·74 | 30·1 | 6·61 | 30·1 | 7·36 | 30·1 | 7·37 | 30·0 | 6·96 |
| 40·0 | 6·05 | 39·6 | 7·05 | 39·7 | 7·92 | 39·9 | 8·22 | 39·8 | 7·97 |
| 49·3 | 6·33 | 50·1 | 7·49 | 50·3 | 8·44 | 49·7 | 9·06 | 50·3 | 8·90 |
| 61·1 | 6·63 | 61·0 | 7·83 | 61·0 | 8·92 | 61·0 | 9·77 | 61·0 | 9·72 |
| Lösung III: | | | | | | | | | |
| 14·7 | + 3·34 | 14·8 | + 3·83 | 14·8 | + 4·16 | 14·7 | + 3·90 | 14·8 | + 3·54 |
| 27·2 | 3·70 | 30·9 | 4·41 | 29·5 | 4·83 | 28·9 | 4·81 | 27·9 | 4·49 |
| 41·7 | 4·01 | 38·0 | 4·61 | 38·3 | 5·21 | 41·4 | 5·58 | 39·5 | 5·34 |
| 50·6 | 4·17 | 51·9 | 4·90 | 51·8 | 5·61 | 51·2 | 6·04 | 51·5 | 5·99 |
| 61·1 | 4·33 | 61·0 | 5·13 | 62·0 | 5·85 | 62·0 | 6·54 | 61·6 | 6·46 |
| Lösung IV: | | | | | | | | | |
| 15·0 | + 1·84 | 15·1 | + 2·11 | 14·7 | + 2·30 | 14·8 | + 2·10 | 15·0 | + 1·98 |
| 28·7 | 2·05 | 29·0 | 2·35 | 28·3 | 2·59 | 28·5 | 2·67 | 28·3 | 2·52 |
| 40·0 | 2·19 | 40·6 | 2·53 | 40·6 | 2·84 | 40·4 | 3·02 | 40·0 | 2·89 |
| 50·0 | 2·29 | 50·4 | 2·69 | 50·0 | 2·97 | 49·6 | 3·27 | 49·6 | 3·20 |
| 60·0 | 2·35 | 60·0 | 2·76 | 60·5 | 3·19 | 60·4 | 3·53 | 60·7 | 3·56 |

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* |
| Lösung V: | | | | | | | | | |
| 14·1 | + 1·16 | 15·1 | + 1·36 | 14·6 | + 1·50 | 14·2 | + 1·35 | 14·4 | + 1·37 |
| 27·5 | 1·28 | 28·4 | 1·54 | 29·1 | 1·67 | 29·3 | 1·72 | 28·5 | 1·66 |
| 40·5 | 1·34 | 38·6 | 1·56 | 39·0 | 1·81 | 41·2 | 1·96 | 40·6 | 1·99 |
| 50·8 | 1·38 | 51·7 | 1·66 | 51·7 | 1·97 | 51·5 | 2·11 | 51·6 | 2·11 |
| 61·8 | 1·45 | 61·1 | 1·73 | 62·3 | 2·05 | 62·5 | 2·28 | 62·7 | 2·25 |

Hieraus werden die Werte für 20, 30, 40, 50 und 60° interpoliert. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den ausgeglichenen Drehungswinkeln sind:

Lösung I:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| − 0·03 | 0·00 | + 0·02 | 0·00 | 0·00 |
| + 0·05 | + 0·01 | − 0·04 | + 0·03 | − 0·02 |
| − 0·02 | 0·00 | + 0·02 | + 0·02 | + 0·03 |
| 0·00 | − 0·01 | − 0·03 | − 0·09 | − 0·07 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·02 | + 0·04 | + 0·05 |

Lösung II:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | + 0·01 | 0·00 | 0·00 | 0·00 |
| + 0·02 | − 0·01 | 0·00 | + 0·02 | − 0·02 |
| 0·00 | 0·00 | 0·00 | − 0·02 | 0·00 |
| 0·00 | + 0·02 | − 0·02 | + 0·04 | 0·00 |
| 0·00 | − 0·02 | 0·00 | − 0·03 | 0·00 |

Lösung III:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | − 0·02 | + 0·02 | + 0·01 | + 0·04 |
| + 0·02 | + 0·01 | − 0·02 | − 0·03 | − 0·05 |
| 0·00 | + 0·01 | + 0·01 | + 0·01 | + 0·02 |
| 0·00 | − 0·03 | − 0·01 | − 0·02 | − 0·01 |
| 0·00 | + 0·03 | 0·00 | + 0·01 | 0·00 |

Lösung IV:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | + 0·01 | 0·00 | − 0·02 | − 0·02 |
| 0·00 | 0·00 | 0·00 | + 0·03 | + 0·03 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·01 | − 0·01 | − 0·01 |
| + 0·01 | + 0·03 | − 0·03 | − 0·01 | − 0·02 |
| 0·00 | − 0·02 | + 0·02 | 0·00 | 0·00 |

Lösung V:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| − 0·01 | 0·00 | 0·00 | 0·00 | + 0·05 |
| + 0·02 | + 0·06 | − 0·02 | 0·00 | − 0·05 |
| 0·00 | − 0·01 | 0·00 | 0·00 | + 0·02 |
| − 0·01 | − 0·01 | + 0·02 | − 0·02 | − 0·03 |
| + 0·01 | 0·00 | 0·00 | 0·00 | 0·00 |

Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

Lösung I: spezifischen Drehungen:

| *t* | *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [*α*] | *Δ* | [*α*] | *Δ* | [*α*] | *Δ* | [*α*] | *Δ* | [*α*] | *Δ* |
| 20 | + 9·47 | 0·00 | +10·87 | −0·01 | +11·90 | −0·06 | +11·30 | −0·03 | +10·38 | −0·06 |
| 30 | 10·22 | −0·01 | 11·85 | 0·00 | 13·21 | +0·03 | 13·16 | +0·01 | 12·48 | +0·03 |
| 40 | 10·91 | 0·00 | 12·74 | 0·00 | 14·35 | +0·06 | 14·83 | +0·03 | 14·35 | +0·07 |
| 50 | 11·54 | 0·00 | 13·54 | 0·00 | 15·33 | +0·03 | 16·31 | +0·01 | 15·98 | +0·04 |
| 60 | 12·10 | 0·00 | 14·24 | −0·01 | 16·14 | −0·06 | 17·61 | −0·03 | 17·37 | −0·06 |

| $t$ | *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ | $[\alpha]$ | $\Delta$ |
| Lösung II: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 9·30 | 0·00 | +10·68 | +0·01 | +11·67 | −0·01 | +11·03 | 0·00 | +10·21 | 0·00 |
| 30 | 10·06 | 0·00 | 11·66 | −0·01 | 12·95 | +0·01 | 12·92 | 0·00 | 12·29 | 0·00 |
| 40 | 10·75 | 0·00 | 12·56 | −0·01 | 14·11 | +0·01 | 14·64 | −0·01 | 14·19 | −0·01 |
| 50 | 11·38 | 0·00 | 13·39 | −0·01 | 15·15 | +0·01 | 16·20 | −0·01 | 15·91 | −0·01 |
| 60 | 11·94 | 0·00 | 14·15 | +0·01 | 16·06 | −0·01 | 17·60 | 0·00 | 17·46 | 0·00 |
| Lösung III: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 9·31 | −0·02 | +10·75 | −0·03 | +11·76 | −0·08 | +11·36 | +0·01 | +10·48 | −0·05 |
| 30 | 10·09 | 0·00 | 11·75 | +0·02 | 13·12 | +0·04 | 13·21 | 0·00 | 12·62 | +0·02 |
| 40 | 10·78 | +0·02 | 12·63 | +0·03 | 14·29 | +0·08 | 14·91 | −0·01 | 14·53 | +0·04 |
| 50 | 11·40 | +0·01 | 13·40 | +0·01 | 15·28 | +0·04 | 16·46 | 0·00 | 16·22 | +0·02 |
| 60 | 11·93 | −0·02 | 14·06 | −0·03 | 16·08 | −0·08 | 17·85 | +0·01 | 17·68 | −0·05 |
| Lösung IV: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 9·59 | −0·06 | +10·94 | +0·02 | +12·09 | +0·05 | +11·64 | −0·05 | +10·94 | +0·13 |
| 30 | 10·43 | +0·03 | 11·91 | −0·01 | 13·25 | −0·03 | 13·61 | +0·01 | 12·88 | −0·07 |
| 40 | 11·14 | +0·06 | 12·82 | −0·01 | 14·35 | −0·04 | 15·37 | +0·05 | 14·76 | −0·12 |
| 50 | 11·73 | +0·03 | 13·66 | 0·00 | 15·40 | −0·02 | 16·92 | +0·02 | 16·59 | −0·06 |
| 60 | 12·19 | −0·06 | 14·42 | +0·02 | 16·39 | +0·05 | 18·26 | −0·05 | 18·36 | +0·13 |
| Lösung V: | | | | | | | | | | |
| 20 | + 9·43 | +0·03 | +10·90 | +0·03 | +12·13 | +0·05 | +11·59 | −0·07 | +11·51 | −0·21 |
| 30 | 10·00 | −0·01 | 11·69 | −0·02 | 13·26 | −0·02 | 13·55 | +0·03 | 13·66 | +0·10 |
| 40 | 10·55 | −0·03 | 12·44 | −0·03 | 14·33 | −0·05 | 15·28 | +0·06 | 15·44 | +0·20 |
| 50 | 11·07 | −0·01 | 13·15 | −0·01 | 15·34 | −0·03 | 16·79 | +0·03 | 16·86 | +0·10 |
| 60 | 11·56 | +0·03 | 13·81 | +0·03 | 16·30 | +0·05 | 18·07 | −0·07 | 17·91 | −0·21 |

(Über die Bedeutung von $\Delta$ siehe S. 355.)

Die Tabellen zeigen, dass diese Lösungen sich ganz wie diejenigen von Diäthyltartrat in Isobutylalkohol verhalten. Auch hier nimmt die Drehung zuerst stark ab, um darauf zu steigen und schliesslich in sehr verdünnten Lösungen wieder abzunehmen. Diese letzte Abnahme ist hier noch mehr ausgeprägt als in dem vorigen Falle, indem es für alle Farben stattfindet; in drei Fällen (rot, gelb und hellblau) bei allen untersuchten Temperaturen, in den zwei übrigen (grün und dunkelblau) nur bei höhern Temperaturen.

Auch hier findet man, dass das Drehungsmaximum für die einzelnen Temperaturen seine Stellung im Spektrum verändert, je nachdem die Drehung durch Verdünnung ab- oder zunimmt. Da die Drehungswerte hier sehr nahe bei einander liegen, wird die graphische Darstellung ziemlich undeutlich und wird daher nicht mitgeteilt.

Dagegen wird es von besonderm Interesse sein, die Lösungen von Diäthyl- und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol miteinander zu ver-

gleichen. Meine frühern Untersuchungen der weinsauren Ester (loc. cit. Seite 177 und Fig. 1) haben gezeigt, dass die drei untersuchten Ester mit Rücksicht auf Drehung und Dispersion ein Ganzes bilden. Es wird dann besonderes Interesse haben, zu untersuchen, wie die Lösungen von zwei der genannten Ester in demselben Lösungsmittel sich in dieser Hinsicht verhalten. Die Figuren 5, 6 und 7 geben die

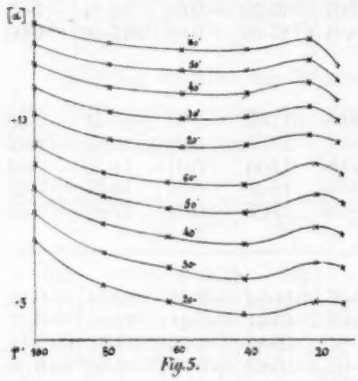


*Fig. 5.*

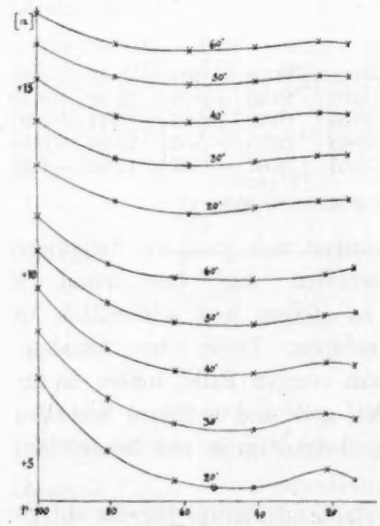


*Fig. 6.*

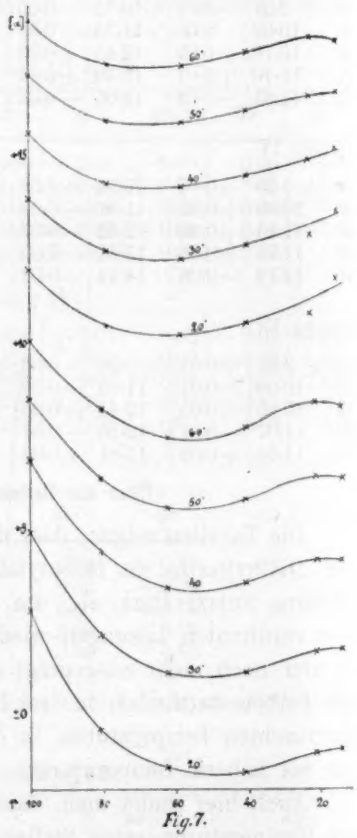


*Fig. 7.*

hierzu nötigen Aufschlüsse. Sie stellen die Änderung der spezifischen Drehungen mit der Konzentration für die Temperaturen 20 bis 60° und die Farben rot, grün und dunkelblau dar; die Kurven für gelb und hellblau liegen ja zwischen je zwei von diesen und können also entbehrt werden. Die Werte sind den Tabellen Seite 344 und 350—351

entnommen. Die untern fünf Kurven in jeder Figur entsprechen dem Diäthyltartrat, die obern fünf dem Dipropyltartrat.

Die Figuren zeigen deutlich, dass die für die reinen Ester früher gefundene Regel auch für deren Lösungen gilt, selbst in einem so komplizierten Falle, wie dem hier behandelten. Die Konzentrationskurven der Lösungen des Diäthyl- und des Dipropyltartrats bilden wirklich eine ununterbrochene Fortsetzung voneinander. Eine eigentümliche Übereinstimmung ist hier zu bemerken. Sowohl die frühern wie die neuen Messungen zeigen, dass sich die Drehung des Dipropyltartrats weit weniger mit der Temperatur ändert, als diejenige des Diäthyltartrats. Sowohl die Tabellen wie die Figuren zeigen nun, dass auch die Änderung mit der Konzentration weit grösser im letzten Falle als im ersten ist, und dass sie mit steigender Temperatur abnimmt ganz wie die Temperaturvariation. Es muss doch ausdrücklich betont werden, dass diese Überlegungen nur in Fällen wie die gegenwärtigen gelten, wo die Änderung der Drehung mit der Konzentration in gleicher Richtung für die beiden Ester geht. Wo die Änderungen, wie z. B. in benzolischer Lösung, in entgegengesetzten Richtungen gehen, verliert diese Analogie natürlich ihre Gültigkeit.

Den oben (Seite 350—351) aufgeführten spezifischen Drehungen entsprechen die folgenden Temperaturgleichungen:

| | | | | | | | Max. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rot. | $\lambda = 656{\cdot}5.$ | | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 10{\cdot}91$ | $+ 0{\cdot}0657\,(t-40)$ | | $- 0{\cdot}00031\,(t-40)^2$ | | 146 |
| II. | $=$ | $+ 10{\cdot}75$ | $+ 0{\cdot}0660$ | „ | $- 0{\cdot}00032$ | „ | 143 |
| III. | $=$ | $+ 10{\cdot}78$ | $+ 0{\cdot}0655$ | „ | $- 0{\cdot}00040$ | „ | 122 |
| IV. | $=$ | $+ 11{\cdot}14$ | $+ 0{\cdot}0650$ | „ | $- 0{\cdot}00062$ | „ | 92 |
| V. | $=$ | $+ 10{\cdot}55$ | $+ 0{\cdot}0532$ | „ | $- 0{\cdot}00014$ | „ | 230 |
| | | | | | | | Mittel 143 |
| Gelb. | $\lambda = 589{\cdot}0.$ | | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 12{\cdot}74$ | $+ 0{\cdot}0842\,(t-40)$ | | $- 0{\cdot}00046\,(t-40)^2$ | | 132 |
| II. | $=$ | $+ 12{\cdot}56$ | $+ 0{\cdot}0867$ | „ | $- 0{\cdot}00036$ | „ | 160 |
| III. | $=$ | $+ 12{\cdot}63$ | $+ 0{\cdot}0827$ | „ | $- 0{\cdot}00056$ | „ | 114 |
| IV. | $=$ | $+ 12{\cdot}82$ | $+ 0{\cdot}0870$ | „ | $- 0{\cdot}00035$ | „ | 164 |
| V. | $=$ | $+ 12{\cdot}44$ | $+ 0{\cdot}0727$ | „ | $- 0{\cdot}00021$ | „ | 213 |
| | | | | | | | Mittel 152 |
| Grün. | $\lambda = 532{\cdot}0.$ | | | | | | |
| I. | $[\alpha] =$ | $+ 14{\cdot}35$ | $+ 0{\cdot}1060\,(t-40)$ | | $- 0{\cdot}00082\,(t-40)^2$ | | 105 |
| II. | $=$ | $+ 14{\cdot}11$ | $+ 0{\cdot}1097$ | „ | $- 0{\cdot}00061$ | „ | 130 |
| III. | $=$ | $+ 14{\cdot}29$ | $+ 0{\cdot}1080$ | „ | $- 0{\cdot}00092$ | „ | 99 |
| IV. | $=$ | $+ 14{\cdot}35$ | $+ 0{\cdot}1075$ | „ | $- 0{\cdot}00027$ | „ | 238 |
| V. | $=$ | $+ 14{\cdot}33$ | $+ 0{\cdot}1042$ | „ | $- 0{\cdot}00029$ | „ | 220 |
| | | | | | | | Mittel 155 |

| | | | | | | Max. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hellblau. | $\lambda = 465{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}83 + 0{\cdot}1577\,(t-40) - 0{\cdot}00094\,(t-40)^2$ | | | | 124 |
| II. | | $= +14{\cdot}64 + 0{\cdot}1642$ | „ | $- 0{\cdot}00081$ | „ | 141 |
| III. | | $= +14{\cdot}91 + 0{\cdot}1622$ | „ | $- 0{\cdot}00076$ | „ | 147 |
| IV. | | $= +15{\cdot}37 + 0{\cdot}1655$ | „ | $- 0{\cdot}00105$ | „ | 119 |
| V. | | $= +15{\cdot}28 + 0{\cdot}1620$ | „ | $- 0{\cdot}00112$ | „ | 112 |
| | | | | | | Mittel 132 |
| Dunkelblau. | $\lambda = 444{\cdot}0$. | | | | | |
| I. | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}35 + 0{\cdot}1747\,(t-40) - 0{\cdot}00119\,(t-40)^2$ | | | | 113 |
| II. | | $= +14{\cdot}19 + 0{\cdot}1812$ | „ | $- 0{\cdot}00089$ | „ | 142 |
| III. | | $= +14{\cdot}53 + 0{\cdot}1800$ | „ | $- 0{\cdot}00112$ | „ | 120 |
| IV. | | $= +14{\cdot}76 + 0{\cdot}1855$ | „ | $- 0{\cdot}00027$ | „ | 384 |
| V. | | $= +15{\cdot}44 + 0{\cdot}1600$ | „ | $- 0{\cdot}00182$ | „ | 84 |
| | | | | | | Mittel 165 |

Auch hier variieren die Maximumtemperaturen ganz unregelmässig. Nach den Lösungen geordnet sind sie:

| Lösung | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| *r* | 146 | 143 | 122 | 92 | 230 |
| *g* | 132 | 160 | 114 | 164 | 213 |
| *gr* | 105 | 130 | 99 | 238 | 220 |
| *hb* | 124 | 141 | 147 | 119 | 112 |
| *db* | 113 | 142 | 120 | 384 | 84 |
| | 124 | 143 | 120 | 199 | 172 |

Die Maximumtemperatur ist augenscheinlich auch hier von der Konzentration unabhängig. Wenn man die Maximumtemperatur des reinen Dipropyltartrats (137°) mitnimmt, so wird das Mittel nach der früher (Seite 341) besprochenen Weise gebildet 139°. Mit dem Mittel für die Lösungen von Diäthyltartrat im Isobutylalkohol (142°) zusammengenommen, wird das Hauptmittel 140°. Mit Hilfe dieser Temperatur werden die folgenden Gleichungen berechnet:

Lösung I:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}20 - 0{\cdot}000329\,(t-140)^2$ |
| *g* | | $= +16{\cdot}95 - 0{\cdot}000421$ „ |
| *gr* | | $= +19{\cdot}59 - 0{\cdot}000530$ „ |
| *hb* | | $= +22{\cdot}69 - 0{\cdot}000789$ „ |
| *db* | | $= +23{\cdot}02 - 0{\cdot}000874$ „ |

Lösung II:

| | | |
|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}05 - 0{\cdot}000330\,(t-140)^2$ |
| *g* | | $= +16{\cdot}91 - 0{\cdot}000434$ „ |
| *gr* | | $= +19{\cdot}59 - 0{\cdot}000549$ „ |
| *hb* | | $= +22{\cdot}86 - 0{\cdot}000821$ „ |
| *db* | | $= +23{\cdot}26 - 0{\cdot}000906$ „ |

Lösung III:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}04 - 0{\cdot}000328\,(t-140)^2$ | |
| *g* | | $= +16{\cdot}74 - 0{\cdot}000414$ | „ |
| *gr* | | $= +19{\cdot}61 - 0{\cdot}000540$ | „ |
| *hb* | | $= +23{\cdot}03 - 0{\cdot}000811$ | „ |
| *db* | | $= +23{\cdot}49 - 0{\cdot}000900$ | „ |

Lösung IV:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}33 - 0{\cdot}000325\,(t-140)^2$ | |
| *g* | | $= +17{\cdot}18 - 0{\cdot}000435$ | „ |
| *gr* | | $= +19{\cdot}77 - 0{\cdot}000538$ | „ |
| *hb* | | $= +23{\cdot}60 - 0{\cdot}000828$ | „ |
| *db* | | $= +24{\cdot}16 - 0{\cdot}000928$ | „ |

Lösung V:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +13{\cdot}24 - 0{\cdot}000266\,(t-140)^2$ | |
| *g* | | $= +16{\cdot}11 - 0{\cdot}000364$ | „ |
| *gr* | | $= +19{\cdot}59 - 0{\cdot}000521$ | „ |
| *hb* | | $= +23{\cdot}32 - 0{\cdot}000810$ | „ |
| *db* | | $= +23{\cdot}24 - 0{\cdot}000800$ | „ |

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen Seite 350—351 unter $\Delta$.

Die aus obigen Gleichungen berechneten „rationellen Dispersionskoeffizienten" sind:

| | *r* : *g* | *gr* : *g* | *hb* : *g* | *db* : *g* |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | 0·78 | 1·26 | 1·87 | 2·09 |
| „ II: | 0·76 | 1·27 | 1·89 | 2·08 |
| „ III: | 0·79 | 1·30 | 1·96 | 2·17 |
| „ IV: | 0·75 | 1·24 | 1·90 | 2·12 |
| [ V: | (0·73) | (1·43) | (2·23) | (2·20)] |
| | 0·77 | 1·27 | 1·90 | 2·12 |

Mit Ausnahme der Werte für die am meisten verdünnte Lösung, wo die Ungenauigkeit am grössten ist, sind die „rationellen Dispersionskoeffizienten" auch hier von der Konzentration unabhängig.

### Diäthyltartrat in Benzol gelöst.

Das Diäthyltartrat war das neue Präparat, dessen Drehungskonstanten oben (Seite 333) aufgeführt sind.

Das Benzol war das käufliche, reine, thiophenfreie Präparat.

Zwei Lösungen wurden untersucht.

Lösung Nr I enthielt 69·12 Gewichtsprozente Ester

„ „ II „ 33·41 „ „

Dichten $d^t/_4$.

| $t$ | I | | II | |
|---|---|---|---|---|
| | beobachtete | ausgeglichene | beobachtete | ausgeglichene |
| 20 | 1·0757 | 1·0760 | 0·9649 | 0·9650 |
| 30 | 1·0659 | 1·0658 | 0·9543 | 0·9545 |
| 40 | 1·0558 | 1·0556 | 0·9441 | 0·9440 |
| 50 | 1·0452 | 1·0454 | 0·9335 | 0·9335 |

Auch hier kann das Verhältnis von Dichte zur Konzentration nicht durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden.

Drehungswinkel.

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* | *t* | *α* |
| Lösung I: | | | | | | | | | |
| 14·7 | + 3·32 | 15·1 | + 3·19 | 15·0 | + 2·51 | 14·9 | − 0·93 | 15·0 | − 2·57 |
| 28·8 | 4·24 | 29·2 | 4·47 | 28·9 | 4·15 | 28·8 | + 1·58 | 28·8 | + 0·15 |
| 38·9 | 4·87 | 40·0 | 5·39 | 39·6 | 5·26 | 38·9 | 3·15 | 39·2 | 1·99 |
| Lösung II: | | | | | | | | | |
| 13·6 | + 1·46 | 14·1 | + 1·41 | 14·0 | + 1·05 | 13·7 | − 0·63 | 13·9 | − 1·39 |
| 30·1 | 2·04 | 30·3 | 2·11 | 30·2 | 1·99 | 30·1 | + 0·75 | 30·1 | + 0·11 |
| 40·0 | 2·31 | 39·8 | 2·50 | 39·8 | 2·44 | 40·0 | 1·50 | 39·9 | 0·86 |

Da nur drei Beobachtungen für jede Farbe vorliegen, fällt die Ausgleichung weg. Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen:

| *t* | *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | | |
| 20 | + 4·87 | + 4·91 | + 4·21 | + 0·05 | − 2·08 |
| 30 | 5·86 | 6·16 | 5·80 | 2·42 | + 0·50 |
| 40 | 6·75 | 7·38 | 7·26 | 4·53 | 2·90 |
| Lösung II: | | | | | |
| 20 | + 5·30 | + 5·18 | + 4·44 | − 0·25 | − 2·42 |
| 30 | 6·40 | 6·58 | 6·21 | + 2·32 | + 0·31 |
| 40 | 7·32 | 7·96 | 7·77 | 4·75 | 2·73 |

Ganz wie Patterson für Natriumlicht gefunden hat[1]), zeigen auch meine Beobachtungen, dass die Drehung des Diäthyltartrats durch Lösen in Benzol zuerst abnimmt und dann wieder steigt. Die Tabelle zeigt das gleiche für die Farben rot, gelb und grün. Die graphische Darstellung in Fig. 8 (für 20°) lässt erkennen, dass die Beobachtungen für hellblau und dunkelblau sich ebenso verhalten.

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1097 (1902).

Patterson hat (loc. cit.) für sehr verdünnte Lösungen eine nochmalige Abnahme der Drehung gefunden, ganz wie bei den Lösungen von Diäthyltartrat in Propylalkohol nach Patterson und den Lösungen von Diäthyl- und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol nach mir. Meine Beobachtungen über Diäthyltartrat in Benzol sind nicht weitgehend genug, um dies zu bestätigen, und ich habe die Messungen absichtlich nicht weiter durchgeführt, da der niedrige Siedepunkt des Benzols die Zahl der möglichen Messungen stark einschränkt, wodurch die Beobachtungen weniger Wert erlangen.

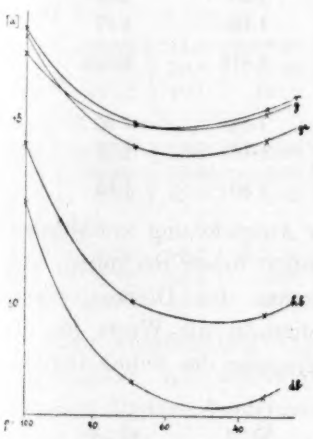


Fig. 8.

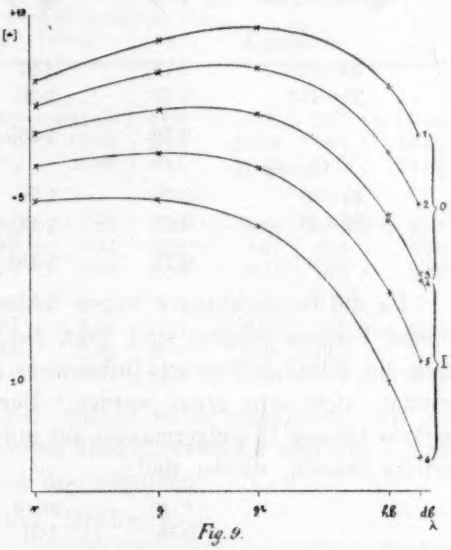


Fig. 9.

Es liegen jedoch genug Beobachtungen vor, um zu erkennen, dass das früher besprochene Verhältnis zwischen den Änderungen der Drehung und der Dispersion auch hier stattfindet. Fig. 9 stellt die Dispersionskurven für das reine Diäthyltartrat (Kurve 1, 2 und 3) und für Lösung I (Kurve 4, 5 und 6) bei 20, 30 und 40° dar. Die Kurven für Lösung zwei sind nicht dargestellt, da sie so nahe bei den drei letztgenannten Kurven liegen, dass die Figur dadurch weniger übersichtlich bleiben würde.

Man sieht, dass die sechs Kurven ein abgeschlossenes Ganze bilden, und dass die Übereinstimmung sogar so weit geht, dass die Kurven 3 und 4 praktisch zusammenfallen. Die Verschiebung des Drehungsmaximums gegen rot hin gleichzeitig mit der Abnahme der Drehung ist ganz unzweifelhaft.

Wegen der geringen Zahl von Beobachtungen für jede Farbe kann

hier nicht wohl eine Maximumtemperatur extrapoliert werden. Es wird somit unmöglich, auf diesem Wege den „rationellen Dispersionskoeffizient" zu berechnen. Inzwischen habe ich früher (loc. cit. S. 209) eine einfachere Methode für diese Berechnung angegeben, welche darauf hinausgeht, die Quotienten aus den Änderungen der Drehung mit der Temperatur für die verschiedenen Farben direkt zu bilden. Durch Anwendung dieser Methode erhält man die folgenden „rationellen Dispersionskoeffizienten":

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | |
| 20—30° | 0·79 | 1·27 | 1·90 | 2·06 |
| 30—40° | 0·73 | 1·20 | 1·73 | 1·97 |
| | 0·76 | 1·235 | 1·815 | 2·015 |
| Lösung II: | | | | |
| 20—30° | 0·79 | 1·26 | 1·84 | 1·95 |
| 30—40° | 0·67 | 1·13 | 1·76 | 1·75 |
| | 0·73 | 1·195 | 1·80 | 1·85 |

Da die Beobachtungen wegen fehlender Ausgleichung mit ziemlich grossen Fehlern behaftet sind, kann das Resultat dieser Rechnung, welches die ziemlich kleinen Differenzen zwischen den Drehungswerten benutzt, nicht sehr genau werden. Doch stimmen die Werte für die stärkste Lösung II einigermassen gut mit derjenigen des reinen Diäthyltartrats überein, welche sind:

| $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|
| 0·76 | 1·27 | 1·89 | 2·12 |

Es ist somit kein Grund, daran zu zweifeln, dass der „rationelle Dispersionskoeffizient" hier weniger konstant als in den andern untersuchten Fälle sein sollte.

### Dipropyltartrat in Benzol gelöst.

Das Dipropyltartrat war das ältere Präparat, dessen Drehungskonstanten früher (loc. cit. Seite 175 u. f.) angeführt sind.

Das Benzol was dasselbe Präparat wie in der vorigen Untersuchung.

Drei verschiedene Lösungen wurden untersucht.

Lösung Nr. I enthielt 75·91 Gewichtsprozente Ester
„ „ II „ 45·51 „ „
„ „ III „ 16·36 „ „

Auch hier kann das Verhältnis der Dichte zur Konzentration nicht durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden.

Dichten $d^t/_4$.

| $t$ | I | | II | | III | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtete | ausgeglichene | beobachtete | ausgeglichene | beobachtete | ausgeglichene |
| 20 | 1·0648 | 1·0646 | 0·9811 | 0·9810 | 0·9128 | 0·9129 |
| 30 | 1·0549 | 1·0552 | 0·9713 | 0·9714 | 0·9031 | 0·9029 |
| 40 | 1·0460 | 1·0458 | 0·9619 | 0·9618 | 0·8928 | 0·8929 |

Drehungswinkel.

| *r* | | *g* | | *gr* | | *hb* | | *db* | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| Lösung I: | | | | | | | | | |
| 14·5 | + 8·80 | 14·9 | + 10·28 | 14·8 | + 11·61 | 14·6 | + 11·70 | 14·7 | + 11·14 |
| 27·4 | 9·49 | 30·8 | 11·48 | 29·5 | 12·90 | 28·9 | 13·62 | 28·0 | 13·16 |
| 41·5 | 10·02 | 40·1 | 12·05 | 40·0 | 13·60 | 40·1 | 14·82 | 40·0 | 14·58 |
| Lösung II: | | | | | | | | | |
| 17·9 | + 5·77 | 18·0 | + 6·98 | 18·0 | + 7·88 | 17·9 | + 8·46 | 18·0 | + 8·27 |
| 27·8 | 6·02 | 30·2 | 7·36 | 29·3 | 8·31 | 28·8 | 9·09 | 28·1 | 8·99 |
| 41·0 | 6·28 | 41·6 | 7·62 | 42·8 | 8·80 | 41·6 | 9·78 | 42·3 | 9·86 |
| Lösung III: | | | | | | | | | |
| 16·9 | + 2·28 | 17·2 | + 2·76 | 17·1 | + 3·14 | 17·0 | + 3·53 | 17·0 | + 3·60 |
| 28·7 | 2·32 | 31·2 | 2·85 | 30·5 | 3·29 | 29·9 | 3·69 | 29·2 | 3·71 |
| 40·9 | 2·36 | 42·6 | 2·93 | 42·0 | 3·37 | 41·3 | 3·81 | 41·9 | 3·91 |

Eine Ausgleichung kann hier ebenso wenig stattfinden, wie im vorigen Falle. Aus den interpolierten Drehungswinkeln und den ausgeglichenen Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen:

| $t$ | *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | | |
| 20 | + 11·29 | + 13·39 | + 14·98 | + 15·45 | + 14·86 |
| 30 | 11·99 | 14·26 | 16·14 | 17·17 | 16·76 |
| 40 | 12·56 | 15·15 | 17·13 | 18·65 | 18·36 |
| Lösung II: | | | | | |
| 20 | + 13·06 | + 15·80 | + 17·82 | + 19·23 | + 18·86 |
| 30 | 13·73 | 16·64 | 18·85 | 20·71 | 20·62 |
| 40 | 14·31 | 17·34 | 19·87 | 22·15 | 22·22 |
| Lösung III: | | | | | |
| 20 | + 15·35 | + 18·60 | + 21·28 | + 23·90 | + 24·24 |
| 30 | 15·74 | 19·24 | 22·25 | 24·99 | 25·19 |
| 40 | 16·11 | 19·92 | 23·00 | 25·99 | 26·52 |

Die Tabelle zeigt, dass das Dipropyltartrat sich ganz anders als das Diäthyltartrat verhält, indem die spezifische Drehung des erstern durch Lösen in Benzol steigt, während die Drehung des letztern zuerst ab-

nimmt und dann steigt. Dieser Unterschied ist vielleicht doch nicht so durchgreifend, als es gleich scheint. Die Drehungsabnahme des Diäthyltartrats durch Lösen in Benzol nimmt nämlich bei Erwärmung ab, und es ist möglich, dass diese Abnahme bei genügend hohen Temperaturen (ca. 70°) in eine Zunahme übergeht, wodurch das Diäthyltartrat sich auch in dieser Hinsicht dem Dipropyltartrat eng anschliessen würde. Die obigen Beobachtungen scheinen diese Möglichkeit nicht zu unterstützen; doch ist anderseits meine höchste Temperatur (40°) noch allzu niedrig, dass man in dieser Hinsicht bestimmtes schliessen kann. Jedenfalls zeigen die Beobachtungen deutlich, dass die benzolischen Lösungen des Diäthyltartrats durch Erwärmung sich dem Verhalten der entsprechenden Dipropyltartratlösungen entschieden nähern. Die hier besprochenen Lösungen geben ein vorzügliches Beispiel für den oftmals genannten Zusammenhang zwischen den Änderungen der Drehung und der Dispersion ab. Fig. 10 stellt die Dispersionskurven für das reine Dipropyltartrat und dessen Lösungen in Benzol bei 20, 30 und 40° dar.

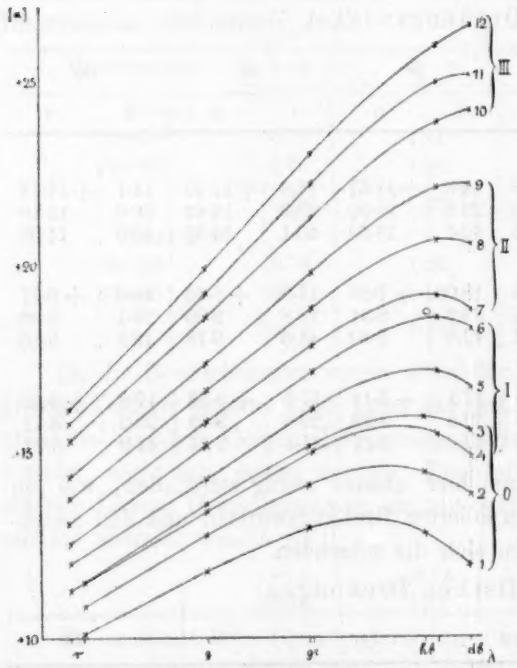



*Fig. 10.*

Kurve 1, 2 und 3 entsprechen Dipropyltartrat (Lösung 0)
„ 4, 5 „ 6 „ Lösung I
„ 7, 8 „ 9 „ „ II
„ 10, 11 „ 12 „ „ III.

Alle zwölf Kurven bilden ein ununterbrochenes Ganzes. Die Verschiebung des Drehungsmaximums gegen violett hin, gleichzeitig mit der Zunahme der Drehung, ist ganz unzweideutig.

Betreffs der Berechnung des „rationellen Dispersionskoeffizienten“

gilt ganz dasselbe wie im vorigen Falle (siehe Seite 358). Nach der einfachern Methode berechnet sind die Koeffizienten:

| Berechnet aus: | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | |
| 20—30° | 0·80 | 1·33 | 1·98 | 2·20 |
| 30—40° | 0·64 | 1·11 | 1·66 | 1·80 |
| | 0·72 | 1·22 | 1·82 | 2·00 |
| Lösung II: | | | | |
| 20—30° | 0·80 | 1·23 | 1·76 | 2·10 |
| 30—40° | 0·83 | 1·46 | 2·06 | 2·29 |
| | 0·815 | 1·345 | 1·91 | 2·195 |
| Lösung III: | | | | |
| 20—30° | 0·61 | 1·52 | 1·70 | 1·48 |
| 30—40° | 0·54 | 1·10 | 1·47 | 1·96 |
| | 0·575 | 1·31 | 1·585 | 1·72 |

Die Tabelle zeigt, dass die Werte für die zwei stärksten Lösungen ganz gut untereinander und mit den Werten für das reine Dipropyltartrat stimmen. Die letztgenannten sind:

| $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|
| 0·78 | 1·27 | 1·89 | 2·09 |

Die Werte für die schwächste Lösung sind so unsicher, dass auf ihre Abweichung kein Gewicht gelegt werden kann.

**Weinsäure in wässriger Lösung.**

Die Beobachtungen sind in meiner frühern Abhandlung (loc. cit. Seite 183 u. f.) aufgeführt.

Die Seite 185—186 daselbst aufgeführten Temperaturgleichungen haben die folgenden Maximumtemperaturen:

| Lösung | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | 189 | 116 | 130 | 119 | 76 |
| $g$ | 119 | 164 | 137 | 140 | 69 |
| $gr$ | 161 | 116 | 120 | 123 | 135 |
| $hb$ | 164 | 127 | 138 | 154 | 155 |
| $db$ | 148 | 142 | 157 | 108 | 92 |
| Mittel | 156 | 133 | 136 | 129 | 105 |

Die Mittelzahlen dieser Maxima nehmen etwas mit der Konzentration ab. Nach dem oben (Seite 340) Entwickelten darf man indessen annehmen, dass die Maximumtemperatur in erster Annäherung von der Konzentration unabhängig ist. Auf gleiche Weise wie in den andern Fällen berechnet, wird das Hauptmittel aus allen Beobachtungen 138°.

Mit Hilfe dieser Temperatur berechnen sich dann aus den spezifischen Drehungen die folgenden Gleichungen:

Lösung I:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +12{\cdot}49 - 0{\cdot}000420\,(t-138)^2$ | |
| *g* | | $= +15{\cdot}14 - 0{\cdot}000547$ | „ |
| *gr* | | $= +17{\cdot}71 - 0{\cdot}000716$ | „ |
| *hb* | | $= +20{\cdot}80 - 0{\cdot}001050$ | „ |
| *db* | | $= +21{\cdot}38 - 0{\cdot}001198$ | „ |

Lösung II:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +13{\cdot}12 - 0{\cdot}000406\,(t-138)^2$ | |
| *g* | | $= +15{\cdot}72 - 0{\cdot}000508$ | „ |
| *gr* | | $= +18{\cdot}56 - 0{\cdot}000668$ | „ |
| *hb* | | $= +22{\cdot}06 - 0{\cdot}000991$ | „ |
| *db* | | $= +22{\cdot}94 - 0{\cdot}001149$ | „ |

Lösung III:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +13{\cdot}28 - 0{\cdot}000376\,(t-138)^2$ | |
| *g* | | $= +16{\cdot}25 - 0{\cdot}000505$ | „ |
| *gr* | | $= +18{\cdot}89 - 0{\cdot}000640$ | „ |
| *hb* | | $= +22{\cdot}43 - 0{\cdot}000941$ | „ |
| *db* | | $= +23{\cdot}40 - 0{\cdot}001098$ | „ |

Lösung IV:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +14{\cdot}17 - 0{\cdot}000332\,(t-138)^2$ | |
| *g* | | $= +17{\cdot}27 - 0{\cdot}000435$ | „ |
| *gr* | | $= +20{\cdot}26 - 0{\cdot}000559$ | „ |
| *hb* | | $= +24{\cdot}23 - 0{\cdot}000824$ | „ |
| *db* | | $= +25{\cdot}43 - 0{\cdot}000957$ | „ |

Lösung V:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *r* | $[\alpha]$ | $= +15{\cdot}14 - 0{\cdot}000304\,(t-138)^2$ | |
| *g* | | $= +18{\cdot}27 - 0{\cdot}000361$ | „ |
| *gr* | | $= +21{\cdot}56 - 0{\cdot}000455$ | „ |
| *hb* | | $= +26{\cdot}08 - 0{\cdot}000705$ | „ |
| *db* | | $= +24{\cdot}48 - 0{\cdot}000929$ | „ |

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen sind:

Lösung I:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| + 0·02 | − 0·03 | + 0·03 | + 0·04 | + 0·02 |
| − 0·01 | 0·00 | − 0·01 | − 0·02 | − 0·02 |
| − 0·02 | + 0·03 | − 0·02 | − 0·05 | − 0·02 |
| − 0·01 | + 0·01 | − 0·01 | − 0·03 | − 0·01 |
| + 0·02 | − 0·03 | + 0·03 | + 0·04 | + 0·02 |

Lösung II:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| − 0·02 | + 0·02 | − 0·04 | − 0·03 | + 0·01 |
| + 0·01 | − 0·01 | + 0·02 | + 0·01 | − 0·01 |
| + 0·03 | − 0·02 | + 0·03 | + 0·02 | − 0·01 |
| + 0·02 | 0·00 | + 0·02 | + 0·01 | − 0·01 |
| − 0·02 | + 0·02 | − 0·04 | − 0·03 | + 0·01 |

Lösung III:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| − 0·01 | 0·00 | − 0·02 | 0·00 | + 0·03 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·02 | + 0·01 | − 0·02 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·03 | 0·00 | − 0·03 |
| 0·00 | 0·00 | + 0·01 | 0·00 | − 0·01 |
| − 0·01 | 0·00 | − 0·02 | 0·00 | + 0·02 |

Lösung IV:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| − 0·01 | 0·00 | − 0·02 | + 0·02 | − 0·09 |
| + 0·01 | 0·00 | + 0·01 | − 0·01 | + 0·04 |
| + 0·02 | 0·00 | + 0·03 | − 0·02 | + 0·08 |
| + 0·01 | 0·00 | + 0·02 | − 0·01 | + 0·04 |
| − 0·01 | 0·00 | − 0·02 | + 0·02 | − 0·09 |

Lösung V:

| *r* | *g* | *gr* | *hb* | *db* |
|---|---|---|---|---|
| — 0·11 | — 0·16 | 0·00 | + 0·02 | — 0·16 |
| + 0·04 | + 0·09 | + 0·01 | — 0·01 | + 0·08 |
| + 0·10 | + 0·17 | 0·00 | — 0·02 | + 0·17 |
| + 0·06 | + 0·09 | 0·00 | — 0·01 | + 0·09 |
| — 0·11 | — 0·16 | 0·00 | + 0·02 | — 0·16 |

Aus obigen Gleichungen berechnet, sind die „rationellen Dispersionskoeffizienten“:

| | *r* : *g* | *gr* : *g* | *hb* : *g* | *db* : *g* |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I | 0·77 | 1·31 | 1·92 | 2·19 |
| „ II | 0·80 | 1·32 | 1·95 | 2·26 |
| „ III | 0·74 | 1·27 | 1·86 | 2·17 |
| „ IV | 0·76 | 1·28 | 1·89 | 2·20 |
| „ V | 0·84 | 1·26 | 1·95 | 2·57 |
| Mittel | 0·78 | 1·29 | 1·91 | 2·28 |

Die Tabelle zeigt, dass die Koeffizienten auch hier von der Konzentration unabhängig sind.

Ich muss hier auf einen Interpolationsfehler aufmerksam machen, der sich in meiner frühern Abhandlung bei der Berechnung der Drehungskonstanten der reinen Weinsäure eingeschlichen hat. Die Temperatur- und Konzentrationsgleichung für gelb (loc. cit. Seite 186) soll heissen:

$$[\alpha] = + 1{\cdot}591 + 0{\cdot}1779q - 0{\cdot}00034q^2 - [0{\cdot}1703 - 0{\cdot}001413q + 0{\cdot}0000037q^2]\,(t\text{-}40) - 0{\cdot}00065\,(t\text{-}40)^2.$$

Die spezifischen Drehungen für die reine Weinsäure werden dann für gelb (vgl. loc. cit. Seite 187):

| | |
|---|---|
| 20° | — 2·075 |
| 30° | — 0·177 |
| 40° | + 1·591 |
| 50° | + 3·229 |
| 60° | + 4·737 |

Infolgedessen werden die loc. cit. Seite 209 aufgeführten „rationellen Dispersionskoeffizienten“ fehlerhaft. Die richtigen Werte sind:

| Berechnet aus | *r* : *g* | *gr* : *g* | *hb* : *g* | *db* : *g* |
|---|---|---|---|---|
| 20—30° | 0·78 | 1·28 | 1·88 | 2·12 |
| 30—40° | 0·78 | 1·30 | 1·92 | 2·13 |
| 40—50° | 0·78 | 1·32 | 1·97 | 2·15 |
| 50—60° | 0·78 | 1·35 | 2·03 | 2·17 |
| Mittel | 0·78 | 1·31 | 1·95 | 2·14 |

Gleichzeitig muss jedoch betont werden, dass diese Werte, wie überhaupt die Drehungswerte für die reine Weinsäure sicher von sehr ge-

ringer Bedeutung sind. Um dies näher zu beleuchten, will ich auf die in dieser Abhandlung aufgeführten Messungen über Dipropyltartrat, in Äthylenbromid und in Benzol gelöst, hinweisen. Die Änderungen der Drehung des Dipropyltartrats mit der Konzentration sind in beiden Fällen ganz gleichförmig und regelmässig. In beiden Fällen sind je drei Lösungen untersucht worden, von welchen die stärksten 74·71, resp. 75·91 Gewichtsprozente Ester enthielten. Man würde also meinen, dass hier alle Bedingungen für eine befriedigende Extrapolation zu Drehungskonstanten des reinen Dipropyltartrats gegeben waren. Es zeigt sich nichts destoweniger, dass eine solche Extrapolation, mit Hilfe einer Gleichung zweiten Grades (kompliziertere Ausdrücke werden ja fast nie bei solchen Berechnungen angewandt) vorgenommen, Werte geben, welche in mehrern Fällen mehrere Grade von den direkt gemessenen spezifischen Drehungen abweichen. Bei der Weinsäure, wo die stärkste der angewandten Lösungen nur 48·39 Gewichtsprozente Weinsäure enthielt, sind die Bedingungen für eine Extrapolation natürlich weit ungünstiger, und ganz wertlos wird sie, wenn man sich, wie Arndtsen[1]), mit einer Gleichung ersten Grades zu helfen versucht.

In diesem Zusammenhang ist es ganz interessant, die Lösungen von Diäthyl- und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol näher zu betrachten. (Siehe die Tabellen Seite 344, 350—351 und die Fig. 5, 6 und 7.) Besonders die Figuren zeigen deutlich die unverhältnismässig starke Steigung in der Drehung von der stärksten Lösung bis zum reinen Ester. Als Beispiel werde ich die Werte für Dipropyltartrat in Isobutylalkohol, gelb, 20°, heranziehen:

| | | Konzentration | $[\alpha]$ |
|---|---|---|---|
| Lösung | V | 15·31% | 10·90 |
| „ | IV | 23·16 | 10·94 |
| „ | III | 40·85 | 10·75 |
| „ | II | 58·76 | 10·68 |
| „ | I | 78·79 | 10·87 |

Das untersuchte Konzentrationsgebiet ist ziemlich gross, die Änderung der Drehung dagegen sehr klein und anscheinend ganz unregelmässig. Wenn das Dipropyltartrat ein fester Körper wäre, dessen Drehung nur in Lösung gemessen werden könnte, dann würde man vielleicht aus diesen Beobachtungen folgern, dass die Drehung um einen Mittelwert variiere und folglich von der Konzentration unabhängig sei. Nun gibt dagegen die direkte Messung den Wert 11·81° für den reinen Ester, einen Wert also, welcher auf keine Weise aus den Lösungen

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **54**, 403.

extrapoliert werden kann. Gleichzeitig sieht man, dass die Drehung wirklich von der Konzentration abhängig ist, und wohl auf eine sehr bestimmte und eigentümliche Weise.

Diese Überlegungen werfen ein grelles Licht über die Berechtigung und den Wert der Extrapolationen aus den Lösungen auf den reinen Körper. Eine solche Rechnung kann offenbar nur äusserst selten mit der nötigen Sicherheit ausgeführt werden. Die einzige Garantie für ihre Berechtigung, die man sich verschaffen kann, besteht meiner Meinung nach darin, dass man durch Extrapolation aus Lösungen desselben aktiven Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln denselben Wert für die Drehung des reinen Körpers erhält, wie es Vogel[1]) für Kampfer getan hat. Eine solche Untersuchung wird doch nur selten im erforderlichen Umfange durchführbar sein, da ja nur wenige feste Körper eine genügende Löslichkeit in mehrern Lösungsmitteln besitzen.

Insbesondere zeigt das obige Beispiel, dass man wegen der scheinbaren Konstanz der spezifischen Drehung, selbst innerhalb eines grossen Konzentrationsgebietes, gar nicht schliessen darf, dass die Drehung des reinen Körpers gleich dem Mittel aus den Beobachtungen ist.

### Weinsäure in alkoholischer Lösung.

Die Beobachtungen sind in meiner frühern Abhandlung (loc. cit. S. 201 ff.) aufgeführt.

Die Messungen sind nur für drei Temperaturen gemacht, und es kann deshalb nicht von der Extrapolation bis zu einer Maximumtemperatur die Rede sein. Die „rationellen Dispersionskoeffizienten" müssen deshalb in der einfachern Weise berechnet werden. Die Werte sind:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | |
| 20—30° | 0·68 | 1·19 | 1·98 | 2·07 |
| 30—40° | 0·89 | 1·28 | 1·82 | 2·17 |
| | 0·79 | 1·24 | 1·90 | 2·12 |
| Lösung II: | | | | |
| 20—30: | 0·78 | 1·28 | 1·99 | 2·19 |
| 30—40° | 0·70 | 1·17 | 1·59 | 1·90 |
| | 0·74 | 1·23 | 1·79 | 2·05 |
| Lösung III: | | | | |
| 20—30° | 0·62 | 1·28 | 1·66 | 1·94 |
| 30—40° | 0·85 | 1·25 | 1·88 | 2·27 |
| | 0·74 | 1·26 | 1·77 | 2·11 |

[1]) Inaug.-Dissert. Berlin 1892. — Landolt, Drehungsvermögen S. 167.

Lösung IV:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| 20—30° | 0·65 | 1·38 | 1·98 | 2·02 |
| 30—40° | 0·68 | 1·07 | 1·88 | 2·38 |
| | 0·67 | 1·23 | 1·93 | 2·20 |

Trotz der durch fehlende Ausgleichung bedingten Ungenauigkeit der spezifischen Drehung sind die „rationellen Dispersionskoeffizienten" doch auch hier von der Konzentration genügend unabhängig.

### Äpfelsäure in wässriger Lösung.

Die Beobachtungen finden sich in meiner frühern Abhandlung (loc. cit. S. 190 ff.). Die Maximumtemperaturen liegen so hoch, dass eine Extrapolation nicht einigermassen genau ausgeführt werden kann. Die „rationellen Dispersionskoeffizienten" müssen daher nach der einfachern Methode berechnet werden. Die Werte sind:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Lösung I: | | | | |
| 20—30° | 0·78 | 1·30 | 1·84 | 1·94 |
| 30—40° | 0·78 | 1·25 | 1·78 | 1·93 |
| 40—50° | 0·78 | 1·20 | 1·73 | 1·95 |
| 50—60° | 0·76 | 1·15 | 1·65 | 1·95 |
| Mittel | 0·78 | 1·23 | 1·75 | 1·94 |
| Lösung II: | | | | |
| 20—30° | 0·75 | 1·21 | 1·76 | 1·95 |
| 30—40° | 0·78 | 1·27 | 1·80 | 2·03 |
| 40—50° | 0·82 | 1·33 | 1·84 | 2·11 |
| 50—60° | 0·86 | 1·41 | 1·88 | 2·20 |
| Mittel | 0·80 | 1·30 | 1·82 | 2·07 |
| Lösung III: | | | | |
| 20—30° | 0·72 | 1·16 | 1·80 | 2·08 |
| 30—40° | 0·78 | 1·22 | 1·80 | 2·08 |
| 40—50° | 0·83 | 1·29 | 1·79 | 2·08 |
| 50—60° | 0·89 | 1·36 | 1·79 | 2·11 |
| Mittel | 0·81 | 1·26 | 1·80 | 2·09 |
| Lösung IV: | | | | |
| 20—30° | 0·78 | 1·48 | 2·43 | 2·15 |
| 30—40° | 0·79 | 1·41 | 2·17 | 2·10 |
| 40—50° | 0·79 | 1·32 | 1·87 | 2·00 |
| 50—60° | 0·82 | 1·24 | 1·47 | 1·91 |
| Mittel | 0·79 | 1·36 | 1·98 | 2·04 |
| Die Mittelzahlen sind: | | | | |
| Lösung I | 0·78 | 1·23 | 1·75 | 1·94 |
| „ II | 0·80 | 1·30 | 1·82 | 2·07 |
| „ III | 0·81 | 1·26 | 1·80 | 2·09 |
| „ IV | 0·79 | 1·36 | 1·98 | 2·04 |

Die Werte variieren ganz unregelmässig. Die Hauptmittel sind:

| $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|
| 0·80 | 1·29 | 1·84 | 2·03 |

## III. Der „rationelle Dispersionskoeffizient".

Im vorherstehenden ist u. a. gezeigt worden, dass der „rationelle Dispersionskoeffizient" in allen gut untersuchten Fällen von der Konzentration unabhängig ist. Daraus folgt notwendig, dass er für denselben gelösten, aktiven Körper auch von dem Lösungsmittel unabhängig wird. Und da früher nachgewiesen worden ist, dass er auch von der Stellung in der homologen Reihe unabhängig ist, was jedenfalls für die Weinsäuregruppe gilt, so hat man offenbar in dem „rationellen Dispersionskoeffizienten" eine Konstante von bedeutendem Umfang. Dies wird durch die folgende Tabelle erläutert, die alle gut untersuchten Fälle enthält:

| | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Weinsäure in Wasser. Lösung I | 0·77 | 1·31 | 1·92 | 2·19 |
| „ „ „ „ II | 0·80 | 1·32 | 1·95 | 2·26 |
| „ „ „ „ III | 0·74 | 1·27 | 1·86 | 2·17 |
| „ „ „ „ IV | 0·76 | 1·28 | 1·89 | 2·20 |
| Dimethyltartrat | 0·75 | 1·31 | 1·89 | 2·26 |
| Diäthyltartrat. Präparat I | 0·75 | 1·29 | 1·85 | 2·11 |
| „ „ II | 0·76 | 1·27 | 1·89 | 2·12 |
| „ in Isobutylalkohol. Lösung I | 0·78 | 1·27 | 1·89 | 2·14 |
| „ „ „ „ II | 0·78 | 1·30 | 1·91 | 2·11 |
| „ „ „ „ III | 0·80 | 1·28 | 1·91 | 2·12 |
| „ „ „ „ IV | 0·84 | 1·18 | 1·93 | 2·12 |
| Dipropyltartrat. Präparat I | 0·78 | 1·29 | 1·83 | 2·19 |
| „ „ II | 0·78 | 1·27 | 1·89 | 2·09 |
| „ in Isobutylalkohol. Lösung I | 0·78 | 1·26 | 1·87 | 2·08 |
| „ „ „ „ II | 0·76 | 1·27 | 1·89 | 2·09 |
| „ „ „ „ III | 0·79 | 1·30 | 1·96 | 2·17 |
| „ „ „ „ IV | 0·75 | 1·24 | 1·90 | 2·13 |
| „ „ Äthylenbromid. „ I | 0·77 | 1·30 | 1·88 | 2·11 |
| „ „ „ „ II | 0·76 | 1·29 | 1·87 | 2·09 |
| „ „ „ „ III | 0·81 | 1·27 | 1·89 | 2·14 |

Die Tabelle zeigt, dass der „rationelle Dispersionskoeffizient" wirklich eine für die Weinsäuregruppe charakteristische Konstante darstellt, sowohl für die Gruppe als Ganzes, wie für die einzelnen Glieder derselben in reinem oder gelöstem Zustande.

In der Tabelle sind die drei verdünntesten Lösungen nicht aufgenommen, nämlich Weinsäure in Wasser V, Diäthyltartrat in Isobutylalkohol V und Dipropyltartrat in Isobutylalkohol V, da die Beobachtungsfehler in diesem Falle einen zu grossen Einfluss auf die Werte des Koeffizienten erhalten. Ferner sind die Lösungen weggelassen, für

welche nur Messungen bei drei Temperaturen vorliegen, da die Beobachtungen hier wegen fehlender Ausgleichung nicht sehr genaue sind. Die letztern Fälle sind:

| | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Weinsäure in Äthylalkohol. Lösung I | 0·79 | 1·24 | 1·90 | 2·12 |
| „ „ „ „ II | 0·74 | 1·23 | 1·79 | 2·05 |
| „ „ „ „ III | 0·74 | 1·27 | 1·77 | 2·11 |
| „ „ „ „ IV | 0·67 | 1·23 | 1·93 | 2·20 |
| Diäthyltartrat in Benzol. Lösung I | 0·76 | 1·24 | 1·82 | 2·02 |
| „ „ „ „ II | 0·73 | 1·20 | 1·80 | 1·85 |
| Dipropyltartrat in Benzol. Lösung I | 0·72 | 1·22 | 1·82 | 2·00 |
| „ „ „ „ II | 0·81 | 1·34 | 1·91 | 2·19 |
| „ „ „ „ III | 0·58 | 1·31 | 1·59 | 1·72 |

Mit Ausnahme der Werte für die verdünntesten Lösungen ist die Konstanz auch hier ganz unzweifelhaft.

Indem nun ein Mittelwert für den „rationellen Dispersionskoeffizienten" berechnet werden soll, kommt die Schwierigkeit hinzu, dass den fünf Farben, für welche die Messungen vorgenommen sind, in den verschiedenen Fällen verschiedene optische Schwerpunkte entsprechen, indem das Strahlenfilter, wie ich früher gezeigt habe (loc. cit. S. 166), nicht ganz genau gleich mehrere Male nacheinander dargestellt werden kann. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, konnte man natürlich in jedem einzelnen Falle eine Formel für die Abhängigkeit des „rationellen Dispersionskoeffizienten" von der Wellenlänge berechnen und dann nach fünf, für alle Fälle gleiche, Wellenlängen interpolieren. Wie die folgende Tabelle zeigt, sind doch die Variationen der optischen Schwerpunkte relativ klein und gehen vor allen Dingen den Variationen der „rationellen Dispersionskoeffizienten" nicht parallel, so dass diese mühsame Rechnung sicher überflüssig ist.

| | $r$ | $gr$ | $hb$ | $db$ |
|---|---|---|---|---|
| Weinsäure in Wasser | 656·1 | 533·5 | 465·5 | 443·5 |
| Dimethyltartrat | 657·0 | 533·0 | 470·3 | 444·5 |
| Diäthyltartrat. Präparat I | 656·1 | 533·5 | 465·5 | 443·5 |
| „ „ II | 658·0 | 534·5 | 461·0 | 444·0 |
| „ in Isobutylalkohol | | | | |
| Dipropyltartrat. Präparat I | 657·0 | 533·0 | 470·3 | 444·5 |
| „ „ II | 656·5 | 532·0 | 463·0 | 444·0 |
| „ in Isobutylalkohol | | | | |
| „ „ Äthylenbromid | 658·0 | 533·5 | 463·5 | 444·5 |

Mit Rücksicht auf die Häufigkeit der Anwendung der einzelnen Strahlenfilter werden die Mittel aus den optischen Schwerpunkten:

| $r$ | $g$ | $gr$ | $hb$ | $db$ |
|---|---|---|---|---|
| 657·0 | 589·0 | 533·3 | 463·9 | 444·0 |

Diesen Werten entsprechen die folgenden Mittelwerte aus den in der Tabelle S. 367 aufgeführten „rationellen Dispersionskoeffizienten“:

| $r:g$ | $g:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·776 | 1·000 | 1·278 | 1·894 | 2·144 |

welche Werte also für die ganze Weinsäuregruppe gelten.

## IV. Der Einfluss des Lösungsmittels.

Wie ich im vorausstehenden mehrere Male gezeigt habe (S. 339, 346, 351, 357 und 360 und Fig. 1, 2, 3, 4, 9 und 10), sind in der Weinsäuregruppe die Drehung und die Dispersion derart voneinander abhängig, dass das Drehungsmaximum bei steigender Drehung gegen das violette Ende des Spektrums, bei abnehmender Drehung gegen das rote Ende hin verschoben wird. Dieser Zusammenhang gilt, wie ich gezeigt habe, sowohl für die Änderungen, welche durch Erwärmung oder Abkühlung, wie für diejenige, welche durch Verdünnung oder Konzentrieren bewirkt werden. Die genauere Untersuchung zeigt nun, dass diese Übereinstimmung zwar in der Hauptsache richtig ist, aber dass doch ein geringer Unterschied zwischen den Wirkungen der Temperatur und der Konzentration auf die Dispersion besteht. Dieser Unterschied tritt auf keinen der frühern graphischen Darstellungen deutlich hervor; er zeigt sich aber deutlich auf Fig. 11, die die Dispersionskurven für reines Dipropyltartrat bei 20—70° (die voll aufgezogenen Kurven) und für die Lösung I von Dipropyltartrat in Benzol bei 20—40° (die punktierten Kurven) darstellt.

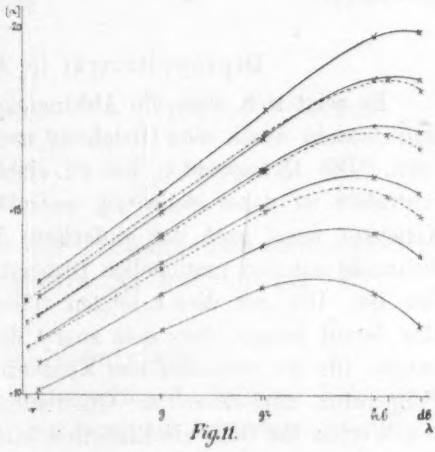


*Fig. 11.*

Wenn die oben genannte Übereinstimmung streng richtig war, sollte dieselbe Drehungsänderung immer mit derselben Dispersionsänderung verknüpft sein, gleichgültig ob diese Änderung durch Erwärmung oder Verdünnung bewirkt war. Die Dispersionskurve für die Lösung von Dipropyltartrat in Benzol sollte also genau zwischen die Dispersionskurven für das reine Dipropyltartrat bei höhern Temperaturen fallen. Dies ist deutlich genug nicht der Fall. Die Dispersionskurven der Lösungen verlaufen weniger schroff als diejenigen der reinen Ester.

Solche Unterschiede zwischen den Änderungen der Dispersion mit der Temperatur und mit der Konzentration lassen sich nun in allen Fällen nachweisen, und da ihre Grösse mit dem betreffenden Lösungsmittel variiert, so können sie augenscheinlich als Ausdruck für die spezielle Wirkung des Lösungsmittels auf die Dispersion aufgefasst werden.

Die nähere Betrachtung lehrt, dass dieser Einfluss in erster Annäherung auf eine zahlenmässig sehr einfache Weise ausgedrückt werden kann, welche ganz und gar an den Ausdruck für den Einfluss der Temperatur erinnert. Die Änderung der Dispersion mit der Konzentration kann nämlich, nach den bisherigen Beobachtungen zu urteilen, durch eine Konstante ausgedrückt werden, welche vollständig dem „rationellen Dispersionskoeffizienten" entspricht. Ich werde dies näher an den in dieser und der frühern Abhandlung befindlichen Beispielen entwickeln.

### Dipropyltartrat in Äthylenbromid.

Es zeigt sich, dass die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration nicht durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden kann. Die Extrapolation bis zu einer Maximum- oder Minimumkonzentration ist daher schwierig auszuführen, und die Berechnung der Konstante muss nach der einfachern Methode geschehen, welche auch mehrmals auf den „rationellen Dispersionskoeffizienten" angewandt worden ist. Die mit dieser letzten vollständig analoge Rechnung kommt also darauf hinaus, dass man zuerst die Differenzen zwischen den Drehungen für die verschiedenen Konzentrationen (aber dieselbe Farbe und Temperatur) und danach die Quotienten aus diesen Differenzen mit z. B. den Werten für Gelb als Einheiten bildet. Auf diese Weise erhält man die folgenden „Lösungsdispersionskoeffizienten" (Lösung 0 bedeutet überall den reinen, aktiven Körper):

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung 0—I: | | | | |
| 20 | 0·73 | 1·30 | 1·85 | 2·03 |
| 30 | 0·70 | 1·28 | 1·83 | 1·98 |
| 40 | 0·69 | 1·27 | 1·82 | 1·95 |
| 50 | 0·69 | 1·27 | 1·83 | 1·96 |
| 60 | 0·71 | 1·28 | 1·86 | 2·00 |
| 70 | 0·74 | 1·30 | 1·91 | 2·09 |
| Mittel | 0·71 | 1·28 | 1·85 | 2·00 |

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung I—II: | | | | |
| 20 | 0·76 | 1·28 | 1·87 | 2·06 |
| 30 | 0·75 | 1·25 | 1·82 | 2·03 |
| 40 | 0·75 | 1·22 | 1·80 | 2·04 |
| 50 | 0·75 | 1·22 | 1·80 | 2·04 |
| 60 | 0·76 | 1·24 | 1·83 | 2·06 |
| 70 | 0·77 | 1·30 | 1·90 | 2·09 |
| Mittel | 0·76 | 1·25 | 1·84 | 2·05 |
| Aus Lösung II—III: | | | | |
| 20 | 0·76 | 1·24 | 1·88 | 2 01 |
| 30 | 0·77 | 1·25 | 1·84 | 2·03 |
| 40 | 0·77 | 1·25 | 1·82 | 2·04 |
| 50 | 0·76 | 1·26 | 1·81 | 2·03 |
| 60 | 0·73 | 1·26 | 1·82 | 1·99 |
| 70 | 0·69 | 1·26 | 1·85 | 1·92 |
| Mittel | 0·75 | 1·25 | 1·84 | 2·00 |

Die Mittelzahlen sind:

| Berechnet aus: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0—I | 0·71 | 1·28 | 1·85 | 2·00 |
| I—II | 0·76 | 1·25 | 1·84 | 2·05 |
| II—III | 0·75 | 1·25 | 1·84 | 2·00 |
| Mittel | 0·74 | 1·26 | 1·84 | 2·02 |

Die letzte Tabelle zeigt, dass der „Lösungsdispersionskoeffizient" wirklich von der Konzentration unabhängig ist.

### Diäthyltartrat in Isobutylalkohol.

Dieser Fall hat wegen der verwickelten Verhältnisse besonderes Interesse. Das Drehungsminimum liegt innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes, und die Änderungen der Drehung sind klein, so dass das Resultat der Berechnung nicht sehr genau bleiben kann. Wegen der Kleinheit der Änderungen muss hier die Drehung des reinen Diäthyltartrats (Lösung 0) als Basis für sämtliche Berechnungen angewandt werden.

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung 0—I: | | | | |
| 20 | 0·77 | 1·21 | 1·68 | 1·87 |
| 30 | 0·77 | 1·21 | 1·70 | 1·88 |
| 40 | 0·76 | 1·21 | 1·69 | 1·86 |
| 50 | 0·75 | 1·20 | 1·66 | 1·80 |
| 60 | 0·72 | 1·21 | 1·62 | 1·71 |
| Mittel | 0·75 | 1·21 | 1·67 | 1·82 |

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung 0—II: | | | | |
| 20 | 0·75 | 1·23 | 1·69 | 1·86 |
| 30 | 0·74 | 1·22 | 1·66 | 1·85 |
| 40 | 0·74 | 1·21 | 1·63 | 1·84 |
| 50 | 0·73 | 1·17 | 1·60 | 1·83 |
| 60 | 0·71 | 1·13 | 1·57 | 1·81 |
| Mittel | 0·73 | 1·19 | 1·63 | 1·84 |
| Aus Lösung 0—III: | | | | |
| 20 | 0·85 | 1·23 | 1·70 | 1·80 |
| 30 | 0·85 | 1·21 | 1·70 | 1·74 |
| 40 | 0·84 | 1·19 | 1·68 | 1·69 |
| 50 | 0·83 | 1·18 | 1·63 | 1·65 |
| 60 | 0·81 | 1·18 | 1·55 | 1·62 |
| Mittel | 0·84 | 1·20 | 1·65 | 1·70 |
| Aus Lösung 0—IV: | | | | |
| 20 | 0·78 | 1·21 | 1·58 | 1·85 |
| 30 | 0·77 | 1·21 | 1·66 | 1·78 |
| 40 | 0·73 | 1·25 | 1·64 | 1·74 |
| 50 | 0·63 | 1·35 | 1·50 | 1·66 |
| 60 | 0·48 | 1·56 | 1·16 | 1·53 |
| Mittel | 0·68 | 1·32 | 1·51 | 1·71 |
| Aus Lösung 0—V: | | | | |
| 20 | 0·90 | 1·30 | 1·49 | 1·90 |
| 30 | 0·86 | 1·40 | 1·43 | 1·78 |
| 40 | 0·84 | 1·47 | 1·40 | 1·72 |
| 50 | 0·87 | 1·46 | 1·43 | 1·76 |
| 60 | 0·98 | 1·32 | 1·59 | 1·97 |
| Mittel | 0·89 | 1·39 | 1·47 | 1·83 |

Den Werten für die beiden verdünntesten Lösungen ist keine Bedeutung beizulegen. Erstens erhalten die Beobachtungsfehler hier einen unverhältnismässig grossen Einfluss auf die Berechnung, und zweitens nimmt die Drehung, wie die Figg. 5—7 zeigen, von Lösung III bis zu Lösung IV zu, wodurch die Differenz gegen die Drehung des reinen Diäthyltartrats noch kleiner wird, was natürlich auch die Ungenauigkeit erhöht.

Die Mittelzahlen für die drei ersten Lösungen sind:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| 0—I | 0·75 | 1·21 | 1·67 | 1·82 |
| 0—II | 0·73 | 1·19 | 1·63 | 1·84 |
| 0—III | 0·84 | 1·20 | 1·65 | 1·70 |
| Mittel | 0·77 | 1·20 | 1·65 | 1·79 |

Die Zahlen variieren anscheinend ganz unregelmässig, so dass der „Lösungsdispersionskoeffizient" auch hier als von der Konzentration unabhängig betrachtet werden kann.

### Dipropyltartrat in Isobutylalkohol.

In diesem Falle sind die Änderungen der Drehung mit der Konzentration so geringfügig, und die relative Ungenauigkeit ist daher so gross, dass die Berechnung ganz illusorisch wird. Ich werde daher die betreffenden Zahlen nicht anführen.

### Diäthyltartrat in Benzol.

In diesem Falle, wo die Beobachtungen nur für drei Temperaturen gemacht sind, und wo die spezifischen Drehungen also wegen fehlender Ausgleichung weniger genau sind, kann auch nicht von einer einigermassen genauen Berechnung des „Lösungsdispersionskoeffizienten" die Rede sein. Zudem sind nur zwei Lösungen untersucht worden, so dass es unmöglich ist, zu entscheiden, ob der Unterschied der aus den Lösungen 0—I und 0—II berechneten Werte auf einer einseitigen Variation des „Lösungsdispersionskoeffizienten" beruht, oder nur auf dem Oszillieren des Koeffizienten um einen Mittelwert. Es ist daher überflüssig, die betreffenden Berechnungen anzuführen. Nach Fig. 9 zu urteilen, kann der „Lösungsdispersionskoeffizient" doch nur äusserst wenig vom „rationellen Dispersionskoeffizienten" abweichen.

### Dipropyltartrat in Benzol.

Was von dem vorhergehenden Falle gesagt wurde, gilt zum Teil auch hier. Da doch in diesem Falle drei Lösungen untersucht worden sind, erhalten die Werte des Koeffizienten ein wenig grössere Bedeutung. Die Werte sind:

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung 0—I: | | | | |
| 20 | 0·87 | 1·27 | 1·78 | 1·82 |
| 30 | 0·91 | 1·31 | 1·88 | 1·91 |
| 40 | 0·86 | 1·22 | 1·74 | 1·75 |
| Mittel | 0·88 | 1·27 | 1·80 | 1·83 |
| Aus Lösung I—II: | | | | |
| 20 | 0·73 | 1·18 | 1·57 | 1·66 |
| 30 | 0·73 | 1·14 | 1·49 | 1·62 |
| 40 | 0·80 | 1·25 | 1·60 | 1·76 |
| Mittel | 0·75 | 1·19 | 1·55 | 1·68 |

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung II—III: | | | | |
| 20 | 0·82 | 1·24 | 1·67 | 1·92 |
| 30 | 0·77 | 1·31 | 1·65 | 1·76 |
| 40 | 0·70 | 1·21 | 1·49 | 1·67 |
| Mittel | 0·76 | 1·25 | 1·60 | 1·78 |
| Die Mittelwerte sind: | | | | |
| 0—I | 0·88 | 1·27 | 1·80 | 1·83 |
| I—II | 0·75 | 1·19 | 1·55 | 1·68 |
| II—III | 0·76 | 1·25 | 1·60 | 1·78 |

Die Mittelwerte variieren ziemlich stark, aber ganz unregelmässig, so dass der „Lösungsdispersionskoeffizient" auch hier als von der Konzentration unabhängig betrachtet werden darf. Die Mittelwerte aus sämtlichen Beobachtungen sind:

| $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|
| 0·80 | 1·24 | 1·65 | 1·76 |

Sie weichen in hohem Masse von dem „rationellen Dispersionskoeffizienten" ab, und es ist daher ganz natürlich, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Dispersion, mit demjenigen der Temperatur verglichen, in diesem Falle besonders stark hervortritt, weshalb auch dieses Beispiel zur graphischen Darstellung in Fig. 11 angewandt worden ist.

Weinsäure in Wasser.

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung I—II: | | | | |
| 20 | 0·66 | 1·20 | 1·69 | 1·85 |
| 30 | 0·80 | 1·38 | 1·93 | 2·06 |
| 40 | 0·88 | 1·47 | 2·05 | 2·19 |
| 50 | 0·87 | 1·41 | 2·00 | 2·21 |
| 60 | 0·77 | 1·21 | 1·76 | 2·08 |
| Mittel | 0·80 | 1·33 | 1·89 | 2·08 |
| Aus Lösung II—III: | | | | |
| 20 | 1·04 | 1·37 | 2·01 | 2·28 |
| 30 | 0·85 | 1·16 | 1·65 | 1·88 |
| 40 | 0·72 | 1·03 | 1·43 | 1·65 |
| 50 | 0·66 | 0·97 | 1·33 | 1·55 |
| 60 | 0·67 | 0·98 | 1·35 | 1·58 |
| Mittel | 0·79 | 1·10 | 1·55 | 1·79 |
| Aus Lösung III—IV: | | | | |
| 20 | 0·76 | 1·26 | 1·74 | 1·94 |
| 30 | 0·78 | 1·27 | 1·73 | 2·03 |
| 40 | 0·79 | 1·27 | 1·72 | 2·07 |
| 50 | 0·80 | 1·28 | 1·73 | 2·04 |
| 60 | 0·80 | 1·30 | 1·75 | 1·91 |
| Mittel | 0·79 | 1·28 | 1·73 | 2·00 |

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung IV—V: | | | | |
| 20 | 0·68 | 1·48 | 1·88 | 1·81 |
| 30 | 0·69 | 1·28 | 1·66 | 1·75 |
| 40 | 0·71 | 1·20 | 1·59 | 1·81 |
| 50 | 0·74 | 1·25 | 1·67 | 1·99 |
| 60 | 0·82 | 1·51 | 2·00 | 2·45 |
| Mittel | 0·73 | 1·34 | 1·76 | 1·96 |

Die Werte variieren stark, aber ganz unregelmässig, und dasselbe gilt von den Mittelwerten:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| I—II | 0·80 | 1·33 | 1·89 | 2·08 |
| II—III | 0·79 | 1·10 | 1·55 | 1·79 |
| III—IV | 0·79 | 1·28 | 1·73 | 2·00 |
| IV—V | 0·73 | 1·34 | 1·76 | 1·96 |
| Mittel | 0·78 | 1·26 | 1·73 | 1·96 |

### Weinsäure in Äthylalkohol.

Die Änderung der Drehung mit der Konzentration ist hier so verschwindend klein, dass eine Berechnung des „Lösungsdispersionskoeffizienten" überhaupt nicht ausgeführt werden kann, wenn man die Lösungen allein zu Grunde legt. Und wie ich oben (S. 364) gezeigt habe, sind die aus den wässrigen Lösungen für die reine Weinsäure extrapolierten Drehungswerte so unsicher, dass sie nicht als Basis für die Berechnung des Koeffizienten der alkoholischen Lösung gebraucht werden dürfen.

### Äpfelsäure in Wasser.

Die Werte sind:

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Aus Lösung I—II: | | | | |
| 20 | 0·80 | 1·22 | 1·66 | 1·75 |
| 30 | 0·77 | 1·15 | 1·60 | 1·75 |
| 40 | 0·76 | 1·15 | 1·59 | 1·78 |
| 50 | 0·79 | 1·23 | 1·65 | 1·87 |
| 60 | 0·85 | 1·44 | 1·82 | 2·03 |
| Mittel | 0·79 | 1·24 | 1·66 | 1·84 |
| Aus Lösung II—III: | | | | |
| 20 | 0·80 | 1·37 | 1·86 | 1·93 |
| 30 | 0·80 | 1·39 | 1·90 | 2·01 |
| 40 | 0·81 | 1·38 | 1·91 | 2·08 |
| 50 | 0·82 | 1·35 | 1·87 | 2·02 |
| 60 | 0·83 | 1·29 | 1·78 | 1·93 |
| Mittel | 0·81 | 1·36 | 1·86 | 1·99 |

Aus Lösung III—IV:

| $t$ | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 0·92 | 1·16 | 1·41 | 2·12 |
| 30 | 0·96 | 1·30 | 1·70 | 2·15 |
| 40 | 0·98 | 1·39 | 1·84 | 2·16 |
| 50 | 0·99 | 1·43 | 1·93 | 2·14 |
| 60 | 0·99 | 1·40 | 1·83 | 2·08 |
| Mittel | 0·97 | 1·34 | 1·74 | 2·13 |

Auch hier variieren die Werte ganz unregelmässig. Die Mittelwerte sind:

| Berechnet aus | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| I—II | 0·79 | 1·24 | 1·66 | 1·84 |
| II—III | 0·81 | 1·36 | 1·86 | 1·99 |
| III—IV | 0·97 | 1·34 | 1·74 | 2·13 |
| Mittel | 0·86 | 1·31 | 1·75 | 1·99 |

Für sämtliche in diesem Abschnitte aufgeführten Berechnungen habe ich, um von dem „rationellen Dispersionskoeffizienten" unabhängig zu sein, die direkt bestimmten spezifischen Drehungen benutzt. Da somit keine gemeinsame Ausgleichung für den Einfluss der Temperatur vorgenommen ist, ist es ganz natürlich, dass die Werte des „Lösungsdispersionkoeffizienten" in den meisten Fällen ziemlich stark variieren. Wenn ich die ausgeglichenen Werte für die spezifischen Drehungen gebraucht hätte, würden die Tabellen sicher ein weit gleichmässigeres Aussehen erhalten haben.

Trotz dieser Unregelmässigkeiten will mir doch scheinen, dass die Tabellen, als Ganzes genommen, zeigen, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Dispersion in erster Annäherung konstant und von der Konzentration unabhängig gesetzt werden kann, so dass es berechtigt ist, einen besondern Begriff, den „Lösungsdispersionskoeffizienten", aufzustellen, welcher diese Konstanz zum Ausdruck bringt. Die im voranstehenden für den Koeffizienten gefundenen Werte sind:

| | $r:g$ | $gr:g$ | $hb:g$ | $db:g$ |
|---|---|---|---|---|
| Dipropyltartrat in Äthylenbromid | 0·74 | 1·26 | 1·84 | 2·02 |
| Diäthyltartrat in Isobutylalkohol | 0·77 | 1·20 | 1·65 | 1·79 |
| Dipropyltartrat in Benzol | 0·80 | 1·24 | 1·65 | 1·76 |
| Weinsäure in Wasser | 0·78 | 1·26 | 1·73 | 1·96 |
| Äpfelsäure in Wasser | 0·86 | 1·31 | 1·75 | 1·99 |

Die Tabelle zeigt, dass der „Lösungsdispersionskoeffizient" sich ganz anders wie der „rationelle Dispersionskoeffizient" verhält. Während

letzterer in der ganzen Weinsäuregruppe konstant und von den Lösungsmitteln unabhängig war, ist ersterer in hohem Masse von dem Lösungsmittel abhängig, selbst für einen einzelnen aktiven Körper.

Ob der „Lösungsdispersionskoeffizient" für ein Lösungsmittel dieselbe Bedeutung erhalten wird, wie der „rationelle Dispersionskoeffizient" es für einen gelösten, aktiven Körper hat, so dass er von diesem letztern unabhängig sein sollte, das kann vorläufig nicht entschieden werden, da das nötige Material vollständig fehlt. Dass die „Lösungsdispersionskoeffizienten" für die wässrigen Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen sehr nahe zusammenfallen, ist natürlich ein allzu vereinzeltes Beispiel, um daraus die Frage in bejahendem Sinne beantworten zu können.

**Zusammenstellung der Resultate.**

1. Die Maximumtemperaturen in den Temperaturgleichungen der spezifischen Drehungen sind in erster Annäherung von der Wellenlänge (früher nachgewiesen) und von der Konzentration unabhängig. Die Mittelwerte variieren für die ganze Weinsäuregruppe (die Lösungen mitgenommen) von 137—149°.

2. Der „rationelle Dispersionskoeffizient" ist in der ganzen Weinsäuregruppe konstant; es gilt dies sowohl für die einzelnen Glieder der Gruppe in reinem wie in gelöstem (Lösungsmittel gleichgültig) Zustande.

3. Bei den anomal dispergierenden Körpern sind die Änderungen der Drehung und der Dispersion derart miteinander verknüpft, dass dieselbe Drehungsänderung stets sehr nahe dieselbe Dispersionsänderung bewirkt, gleichgültig ob die Änderung durch Temperatur- oder Konzentrationsvariationen bewirkt wird.

4. Die Änderung der Dispersion mit der Konzentration ist in erster Annäherung von der Konzentration unabhängig und kann folglich durch eine Konstante, den „Lösungsdispersionskoeffizient", ausgedrückt werden.

5. Der „Lösungsdispersionskoeffizient" ist sowohl vom gelösten, aktiven Körper wie vom Lösungsmittel abhängig.

Sowohl diese, wie die vorhergehende Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen ausgeführt worden. Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Petersen, bringe ich hiermit meinen Dank für das Interesse, welches er meiner Arbeit geschenkt hat.

# Referate.

**52. Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes** von W. Löb (erste Mitteilung: Verhalten des Chloroforms, des Tetrachlorkohlenstoffs und ihrer pyrogenetischer Zersetzungsprodukte. (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 903. 1901). Verf. beschreibt eine geeignete Versuchsanordnung, um organische Stoffe dem Einfluss elektrisch glühender Metalldrähte auszusetzen; Nickel-, Platin-, Platiniridiumdrähte erweisen sich als vorteilhaft. Bei der Zersetzung des reinen $CHCl_3$ sind $C_2Cl_4$, $C_2Cl_6$, $C_6Cl_6$ und $HCl$ die Hauptzersetzungsprodukte; bei Gegenwart von Wasser fanden sich ausser den genannten Stoffen noch $CO$ und $CO_2$ vor, bei Gegenwart von Wasser und Anilin auch Triphenylguanidin. Die Bildung von $CO$ und Triphenylguanidin machen die primäre Zersetzung des $CHCl_3$ nach der Formel $CHCl_3 = CCl_2 + HCl$ wahrscheinlich, doch konnte das Dichlormethylen nicht isoliert werden. Die Zersetzung des $CCl_4$ ergab ähnliche Resultate, (nur bildete sich $Cl_2$ statt $HCl$, und bei Gegenwart von Anilin war die $CO$-Entwicklung reichlicher). *H. Freundlich.*

---

**53. Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch** von P. Drude (Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 65. 1902). Verf. betont, dass die von Urbasch (Z. f. Elektrochem. **7**, 114 und diese Zeitschr. **39**, 120) beobachtete Rotation einer Elektrolytenlösung, die vor sich gehen soll, wenn magnetische Kraftlinien senkrecht zu den Diffusionsbahnen der Ionen durch die Flüssigkeit treten, in der Tat nur dann auftritt, wenn gleichzeitig in der Diffusionsrichtung ein Strom durch die Lösung geht. Nur dann sind die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen von einander verschieden, und bloss in diesem Fall vermag das Magnetfeld eine Rotationswirkung auszuüben. Um Rotation zu erzeugen, müsste der eine Magnetpol in die Flüssigkeit tauchen und so zur Entstehung von Lokalströmen in der Diffusionsrichtung den Anlass geben. Demgegenüber hält O. Urbasch (Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 150 u. 159; **9**, 511) aufrecht und bestätigt es durch weitere Versuche, von denen einer von Prof. Nernst ausgeführt wurde, dass deutliche Rotation auftritt, wenn auch kein Metall in die Lösung taucht; das Auftreten jenes Potentialsprungs, der nach Nernst durch die Diffusion des Elektrolyten entsteht, verursache die Ausbildung eines Magnetfeldes, somit die Rotation.

*H. Freundlich.*

---

**54. Über Diaphragmen** von M. Le Blanc (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 653. 1901). Eine Diaphragmenmasse, die etwa 75% $SiO_2$, 23% $Al_2O_3$ und 2% Alkali enthielt, zeigte einen weniger als halb so grossen Widerstand als die früher beschriebene Masse aus 75% $SiO_2$ und 25% $Al_2O_3$ (**39**, 121). Es wurden ferner diese beiden Massen und die Puckallsche Masse (etwa 70·5% $SiO_2$, 28% $Al_2O_3$, 1·5% Alkali) in folgenden vier Punkten verglichen: a. elektrischer Widerstand, b. Durchlässigkeit für $NaCl$, c. Aufnahmefähigkeit für Wasser, d. Geschwindigkeit,

mit der das aufgenommene Wasser wieder ausfliesst, wobei sich ergab, dass der elektrische Widerstand um so geringer ist, je grösser die Aufnahmefähigkeit für Wasser ist, während die letzte Art der Durchlässigkeit, ebenso wie die für *NaCl* in keinem Zusammenhang mit dem Widerstand zu stehen scheinen.

*H. Freundlich.*

---

**55. Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten** von H. von Steinwehr (Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 685. 1901). Verf. sucht das Abweichen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz dadurch zu erklären, dass man die Abhängigkeit der Konzentration vom Gesamtdruck (äusserer Druck plus Binnendruck) nicht berücksichtigt hat. Unter der Annahme, dass die von Arrhenius (Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 10. 1899) gemessene Vergrösserung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in essigsauren Lösungen bei Zusatz von Neutralsalzen aufs engste mit dem höhern Binnendruck in Neutralsalzlösungen zusammenhänge, berechnet der Verf. aus der von Arrhenius gegebenen Vergrösserung des Dissociationsgrades der Essigsäure die entsprechende Vergrösserung ihrer Konstante. Aus dieser Änderung der Konstanten lässt sich aus den experimentellen Daten Fanjungs (14, 673) und mit Hilfe einer Formel Plancks (Wied. Ann. 32, 489) die entsprechende Druckvermehrung ableiten. Die mit Berücksichtigung dieses höhern Drucks berechneten Dissociationskonstanten für *NaCl*- und *KCl*-Lösungen geben bessere Übereinstimmung.

*H. Freundlich.*

---

**56. Über scheinbare Reaktionsverzögerungen durch Gelatine** von R. E. Liesegang (Separat). Die Erscheinung, dass Silbernitrat neben Halogensalzen ohne Bildung von Halogensilber zu bestehen scheint, erklärt sich einfach daraus, dass Häutchen von gegerbter Gelatine oder selbst frischgebildete Halogensilberhäutchen Silbernitratlösung umschliessen und so, da die Diffusion durch die Wand langsam erfolgt, die Reaktion mit der Halogensalzlösung verzögern.

*H. Freundlich.*

---

**57. Über eine Funktion des Sulfits im Entwickler** von R. E. Liesegang (Separat). Verf. beobachtet, dass die lösende Wirkung des Sulfits auf Halogensilber bei höherer Temperatur einen störenden Einfluss ausüben kann, und empfiehlt bei heissem Wetter Abkühlen des Entwicklers oder Zusatz von mehr *KBr*.

*H. Freundlich.*

---

**58. Phosphorographie** von R. E. Liesegang (Photographische Mitteilungen 37. Phosphor, in die Nähe einer photographischen Platte gebracht, bewirkt eine Schwärzung derselben; wahrscheinlich handelt es sich um die Bildung von Phosphorsilber unter dem Einfluss von Phosphorwasserstoff, bez. von Phosphordämpfen, denn die Schwärzung unterscheidet sich durch ihren metallischen Glanz und ihre Farbe von der gewöhnlichen Schwärzung. Der geringe Phosphorwasserstoffgehalt des Acetylens wirkt schon auf empfindliche photographische Platten ein.

*H. Freundlich.*

---

**59. Umkehrbare photochemische Prozesse** von R. E. Liesegang (Arch. f. wissensch. Photogr. 2, 111. 1900). Verf. führt folgende Beobachtungen an:

1. die im Licht erfolgende Bräunung eines mit Wismutchlorid getränkten Papiers verschwindet im Dunkeln;

2. ein vom Licht gebräuntes, mit Kaliumferrioxalat getränktes Papier lässt sich mit Platin-, Silbersalzen u. s. w. entwickeln, verliert aber diese Fähigkeit beim Liegen im Dunkeln;

3. die rote Farbe, die beim Eintauchen eines mit Kaliumferrioxalat getränkten Papiers in konz. Rhodanammonlösung entsteht, verschwindet beim Belichten, kehrt aber im Dunkeln wieder;

4. umgekehrt färbt sich eine konz. Rhodanaluminium-, bez. Rhodanammonlösung im Lichte rot, während die Farbe im Dunkeln verschwindet (Luftzutritt muss aber vorhanden sein);

5. die blaugrüne Farbe einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Schwefelsäure, die beim Belichten entsteht, verschwindet im Dunkeln; das gleiche gilt von der grünen (bei Anwesenheit organischer Säuren blauen) Farbe eines mit molybdänsaurem Ammonium getränkten Papiers. *H. Freundlich.*

---

**60. Über Bromsilbernegative** von K. Schaum (Sitzungsber. der Gesellsch. f. Beförd. d. ges. Naturwissensch. f. Marburg, Nr. 9, 1901). Verf. fasst die Resultate dieser Untersuchung folgendermassen zusammen:

1. „Die Silberschichtdicke ist bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit ziemlich konstant; sie wächst dagegen mit der Entwicklungsdauer bei konstanter Belichtungszeit; bei solarisierten Schichten wechselt dieselbe unregelmässig.

2. Die Kornzahl pro Flächeneinheit ist bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit, sowie bei variabler Entwicklungsdauer und konstanter Belichtungszeit annähernd konstant.

3. Die Kornzahl pro Volumeinheit ist bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit ziemlich konstant; bei variabler Entwicklungsdauer wächst sie mit der letztern.

4. Die Silberkorngrösse ist entgegen der herrschenden Meinung eine Funktion sowohl der Entwicklungsdauer als auch der Belichtungszeit. Der Schwärzungsgrad wird also nicht bloss durch die Zahl der Silberkörner in der Volumeneinheit, sondern ganz besonders durch deren Grösse bedingt." *H. Freundlich.*

---

**61. Über Acetphenylglycin-o-karbonsäure** von W. Mensel (Inauguraldissertation, Halle a. d. Saale (O. Thiele)). Es wurden in dieser Arbeit die Dissociationskonstanten folgender Säuren bei 25° bestimmt:

| | |
|---|---|
| Acetphenylglycin-o-karbonsäure | 0·105 |
| Aliphatischer Monoäthylester dieser Säure | 0·0383 |
| Aromatischer Monoäthylester dieser Säure | 0·0302 |
| Phenylglutarsäure | 0·0773. |

*H. Freundlich.*

---

**62. Über die Dissociation der Chloralhydrats und Chloralalkoholats in Lösungen** von L. Bruner (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Dezember 1901, 464). Das Chloralhydrat wurde ebullioskopisch in Äther und Aceton, kryos-

kopisch in Nitrobenzol und p-Toluidin, das Chloralalkoholat ausser in den genannten Lösungsmitteln auch ebullioskopisch in Methyljodid, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff untersucht, ohne dass von einer Dissociation etwas bemerkt werden konnte; [nur in Eisessig hatte Beckmann (2, 715) kryoskopisch eine Dissociation des Chloralhydrats beobachtet]. In Methyljodid, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff zeigt Chloralhydrat ein unregelmässiges Verhalten: es tritt ein Sinken und nachfolgendes langsames Steigen des Siedepunkts bis zu einem Maximum ein, ohne dass man auf die Minimum- oder Maximumstellung scharf einstellen könnte. Die Erscheinung erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass bei der geringen Löslichkeit des Wassers in den genannten Lösungsmitteln schon eine geringe Dissociation des Chloralhydrats die Ausbildung einer zweiten wässrigen Phase veranlasst, deren Partialdruck, zum Druck der Lösung sich addierend, das Sinken des Siedepunkts erzeugt; bei allmählichem Wegdestillieren der zweiten Phase tritt das langsame Steigen des Siedepunkts ein. In der Tat zeigte sich beim Zusatz eines Tropfen Wassers zu einer Lösung von Chloral in Äthylbromid die analoge Erscheinung, obwohl die Flüssigkeit optisch ganz klar blieb.

Als ebullioskopisches Lösungsmittel verhielt sich Chloralhydrat durchaus normal, wodurch die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes $K = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$ auch für den Fall bewiesen ist, dass die Dampfphase dissociiert ist, zerfällt ja doch Chloralhydratdampf in Chloral- und Wasserdampf. Als kryoskopisches Lösungsmittel dagegen zeigte Chloralhydrat ein anomales, noch unaufgeklärtes Verhalten.

*H. Freundlich.*

---

**63. Über den Einfluss der Wertigkeit und möglicher Weise der elektrischen Ladung von Ionen und ihre antitoxische Wirkung** von J. Loeb (Arch. f. d. ges. Physiol. 88, 68. 1901). Hatten schon Blake (2, 769), Kahlenberg, True u. a. (22, 473) eine bloss von den Kationen und ihrer Wertigkeit abhängige, toxische Wirkung auf gewisse, organisierte Substanzen beobachtet, so findet der Verf. ein ähnliches Verhalten bei den antitoxischen Wirkungen der Ionen auf die Eier eines Knochenfisches Fundulus. Die giftige Wirkung einer $^5/_8$ norm. Lithium-, Natrium-, Kalium-Ammoniumsalzlösung konnte durch Zusatz einer kleinen Menge einer Calcium-, Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Ferro-, Zink- und Bleisalzlösung und einer noch kleinern Menge einer Aluminiumchlorid- oder Chromisulfatlösung aufgehoben werden; die stärker giftige Wirkung der Salze mit zweiwertigem Kation wurde durch Zusatz einer gewissen Menge eines Salzes mit einwertigem Kation, bez. einer kleinern Menge eines solchen mit dreiwertigem Kation beseitigt; Salze mit zweiwertigen Kationen wirkten auch entgiftend aufeinander, was bei solchem mit einwertigem Kation nicht beobachtet werden konnte. Analoges fand sich bei der Giftwirkung einer Aluminiumchloridlösung. Die Natur der Anionen war gleichgültig. Eine spezielle Giftwirkung übten $CN'$, $Cu''$, $Hg''$ und $Fe'''$-Ion aus. Noch sei die merkwürdige Beobachtung erwähnt, dass bei frischbefruchteten Seeigeleiern die antitoxische Wirkung des $Ca''$-Ions auf eine $Na'$-Ionvergiftung erst bei Gegenwart eines „Zwischenkörpers" z. B. des $K'$-Ions auftritt. Ein ähnliches Verhalten hat man bei organischen Antitoxinen beobachtet.

*H. Freundlich.*

---

**64. Beobachtungen an polymorphen Stoffen** von K. Schaum (Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. z. Marburg, Nr. 6, 1901). Die metastabile Form des Benzophenons bildet sich leicht beim Abkühlen der Schmelze auf tiefe Temperaturen, vor allem, wenn gewisse Verunreinigungen, Alkohol z. B., anwesend sind. Dinitrochlorbenzol ist trimorph, es gibt eine schwachgelbe, stabile und je eine weise und eine gelbe unbeständige Form; ebenso sind Menthol und Triphenylmethan trimorph; Hexachlorketodihydrobenzol und m-Nitro-p-acettoluid sind dimorph. *H. Freundlich.*

---

**65. Über die Formeln für Oxydationselektroden und Oxydationsketten** von K. Schaum (Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. ges. Naturwissensch. z. Marburg Nr. 2, 1902). Nach der Erörterung der verschiedenen, möglichen Formeln für die bei der Temperatur $T$ an einer umkehrbaren Elektrode vom Potentiale $\pi$ geleisteten elektrischen Arbeit untersucht der Verf. die Ferri-Ferrocyanelektrode, bei der für 25° und 50° eine gute Übereinstimmung der elektrischen Gleichgewichtskonstanten festgestellt wurde. *H. Freundlich.*

---

**66. Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung** von M. Oker-Blom (Arch. f. d. ges. Physiol. **84**, 191. 1901 und **85**, 543. 1901). In der vierten Mitteilung über diesen Gegenstand: „Die elektromotorischen Erscheinungen am ruhenden Froschmuskel" (bezüglich der drei ersten Mitteilungen siehe **36**, 639) untersucht der Verf. eine Kette folgender Art:

0·1-n. *KCl* | Versuchsflüssigkeit | stromloser Muskel | 0·1-n. *NaCl* | 0·1-n. | *KCl* 0·1-n.,

und zwar sind die Versuchsflüssigkeiten reines Wasser, *KCl*- und *NaCl*-Lösungen verschiedener Konzentration; es ergibt sich, dass die hierbei an der Grenzfläche „Versuchsflüssigkeit, stromloser Muskel" auftretende Spannungen sich als Potentialdifferenzen erklären lassen, die durch Ionendiffusion entstehen. (Siehe auch **37**, 665.) Diejenigen Spannungen aber, die bei der Verletzung eines Muskels zwischen dem verletzten und unverletzten Gewebe auftreten, sind auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht zu erklären.

In der fünften Mitteilung: „Die Resorptions- und Sekretionsvorgänge im allgemeinen", untersucht der Verf. theoretisch und experimentell die Möglichkeit, dass „eine Lösung, die einen niedrigern, osmotischen Druck repräsentiert, eine solche von höherm osmotischen Druck durch osmotische Vorgänge in sich aufnehmen oder resorbieren kann, sobald die Flüssigkeiten durch eine Scheidewand getrennt sind, die den gelösten Stoff jener nicht durchlässt, während die Bestandteile dieser die Wand passieren können." Die Ergebnisse dieser Anschauungen werden an einigen Resorptionserscheinungen geprüft. *H. Freundlich.*

---

**67. Über Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege** von L. Rhorer (Arch. f. d. ges. Physiol. **86**, 586. 1901). Die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen im normalen Harn wurde im Mittel zu $30 \cdot 10^{-7}$ gefunden; sie bilden sich wahrscheinlich durch die Dissociation der im Harn vorhandenen Dihydrophosphate. *H. Freundlich.*

---

**68. Über den Einfluss dissociierender Strahlen auf organisierte Substanzen, insbesondere über die bakterienschädigende Wirkung der Becquerelstrahlen** von E. Aschkinass und W. Caspari (Arch. f. d. ges. Physiol. 86, 603. 1901). Verff. fanden zunächst, dass die Gewebeatmung der Froschmuskeln durch Bestrahlung mit Röntgen- und Becquerelstrahlen (ein Baryumradiumbromidpräparat wurde verwandt) herabgesetzt wird. Auf das Wachstum einer Kolonie des Micrococcus prodigiosus wirkten Becquerelstrahlen erster Art nicht ein, wohl aber übten solche zweiter Art einen schädigenden Einfluss aus, und zwar handelt es sich um eine spezielle Wirkung der Strahlen, nicht um eine Wirkung der durch sie ionisierten Luft, oder des vom Präparat ausgesandten Fluoreszenzlichtes oder schliesslich der schwachen Bromdämpfe, die von dem Baryumradiumbromid ausgehen.

*H. Freundlich.*

---

**69. Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure** von O. Sackur (Zeitschr. für Elektrochemie 8, 77. 1902). Nachdem der Verf. die historische Entwicklung des Kontaktverfahrens dargestellt hat, erörtert er die Ursache der Erscheinung, dass eine Schwefelsäure von 97—99% ein besseres Absorptionsmittel für Schwefeltrioxyd ist als Wasser. Er erklärt dies aus dem Bestehen eines Hydrats der Schwefelsäure, die zur Ausbildung eines Gleichgewichts etwa $2\,H_2SO_4 \rightleftarrows H_2SO.H_2O + SO_3$ Anlass gibt. Wird zur reinen Schwefelsäure etwas Wasser zugesetzt, so wird die Konzentration des Hydrats vergrössert auf Kosten der reinen Schwefelsäure; diese bildet sich aber aus dem Trioxyd nach, so dass dessen Konzentration kleiner wird und damit auch dessen Partialdruck; je kleiner aber letzterer ist, um so grösser ist die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für das Trioxyd. Gegen diese Erklärungsweise lassen sich einige Bedenken erheben: man kann den Einfluss eines Wasserzusatzes auf obiges Gleichgewicht erst dann sicher voraussagen, wenn die Beteiligung der beiden dann auftretenden Reaktionen $H_2O + H_2SO_4 = H_2SO_4.H_2O$ und $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$ bekannt ist. Dass eine verdünntere Lösung der Schwefelsäure das Trioxyd trotz der grossen Lösungswärme so viel schwächer absorbiert, erklärt der Verf. daraus, dass sich bei der Berührung mit Wasser die von Schenck (Lieb. Ann. 316, 1) und Oddo (Gaz. chim. ital. 31, II, 158) beobachtete polymere Modifikation $S_2O_6$ bildet, die viel langsamer aufgenommen wird. Schliesslich betrachtet der Verf. die Möglichkeit, dass eine Pyroschwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + SO_3$ als chemisches Individuum gekennzeichnet ist, und dass alle Pyroschwefelsäuren anderer Zusammensetzung Lösungen von Schwefelsäure, bez. von Trioxyd in diesem Medium sind.

*H. Freundlich.*

---

**70. Weitere Versuche über künstliche Parthogenese** von J. Loeb, M. Fischer und H. Neilson (Arch. f. d. ges. Physiol. 87, 1. 1901). Nach diesen und frühern Versuchen von J. Loeb gelingt es, unbefruchtete Eier von Echinodermen und Anneliden zur Entwicklung zu bringen, wenn man eine kleine, aber charakteristische Menge eines Kations (jenachdem $H^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion) zum Seewasser zusetzt. Es handelt sich hierbei möglicherweise um die Beschleunigung eines auch von selbst verlaufenden Vorgangs. *H. Freundlich.*

---

**71. Über spektrometrische Verwendung von Helium** von A. Tschermak (Arch. f. d. ges. Physiol. 88, 95. 1901). Zur Wellenlängeneichung von Spektral-

apparaten eignet sich das *He*-Spektrum, weil es folgende, sehr scharfe helle Linien enthält, die über das ganze Spektrum verteilt sind:

| | | |
|---|---|---|
| 707 | schwach | gelbliches Rot |
| 688 | mittelstark | Gelbrot |
| 587·6 | blendend hell | Gelb |
| 502 | sehr stark | Grün |
| 495 | stark | schwachbläuliches Grün |
| 470 | stark | Blau |
| 446 | stark | Violett |

Plückerrohre mit *He*-Füllung werden von der Firma F. O. R. Götze-Leipzig in den Handel gebracht. *H. Freundlich.*

---

**72. Über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden in schwefelsaurer Lösung** von J. Tafel und K. Schmitz (Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 281. 1902). Was die von den Verf. angewandte Elektrolyse mit horizontalen Kathoden betrifft, so sei auf die Arbeit selbst verwiesen. Eine Quecksilberkathode zeigt eine weitergehende Reduktionswirkung als eine Bleikathode, was sich zunächst aus den Stromausbeutungskurven ergibt, die bei der Reduktion des Kaffeïns erhalten wurden; ferner daraus, dass nur an einer Quecksilberkathode Kampfer bequem zu Borneol reduziert werden kann. Aceton wird an einer Bleielektrode träge zu Pinakon und Isopropylalkohol reduziert, während an einer Quecksilberelektrode praktisch bloss Isopropylalkohol entsteht. *H. Freundlich.*

---

**73. Über chemische Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben** von M. Heidenhain (Arch. f. d. ges. Physiol. **90**, 115. 1902). Als Hauptergebnis dieser ausführlichen Untersuchung sei angeführt, dass Eiweisskörper mehr basischer Natur von „sauren" Anilinfarbstoffen am stärksten gefällt werden und umgekehrt Eiweisskörper mehr saurer Natur (die Nukleïne z. B.) von „basischen" Farbstoffen. Dass es sich hierbei zum Teil um eine salzartige Bindung handelt, zeigt sich darin, dass Farbbasen, bez. -säuren, die frei anders gefärbt sind als in ihren Salzen, mit Eiweissstoffen Fällungen geben von einer Farbe, wie sie ihre Salze haben. Die stark amphotere Natur vieler Eiweisskörper (vor allem des Albumins) äussert sich darin, dass sie auch mit den stärkern Farbbasen Fällungen geben. Die Farben, die beim Zusammenbringen von Eiweisskörpern mit Alizarinfarben auftreten, gleichen denen, welche die betreffenden Alizarinfarben mit organischen Basen geben, die Amidogruppen enthalten. *H. Freundlich.*

---

**Berichtigungen** zu der Abhandlung MacLauchlan, Band **44**, Heft 5.

Seite 606 in der Tabelle ist bei *Pb*-Acetat zu lesen: 0.43 statt 2.3.
Seite 612, Zeile 12 v. o. lies: 0.5 mmol statt 50 Mol.
Seite 613, Zeile 6 der Tabelle 3 lies: 7.35 statt 0.735.
Seite 615, Zeile 1 lies: $\frac{l}{l_0}$ statt $\frac{l}{l_0}$.
Seite 625, Tabelle 10, Zeile 9 lies: $\frac{l}{l_0}$ statt $\frac{l_0}{l}$.

# III. Über Temperaturmessung[1]).

## Teil I:

## Über den Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volumen und verschiedenen Anfangsdrucken.

Von

**Morris W. Travers** und **Adrien Jaquerod.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Geeignete Substanzen für die Thermometrie. — 3. Vorläufige Messungen des Dampfdruckes vom Wasserstoff und Helium. — 4. Genauigkeit der Resultate. — 5. Der bei der Untersuchung benutzte Apparat. Das Barometer. — 6. Das Thermometer mit konstantem Volumen. — 7. Die Kalibrierung der Kugel. — 8. Der tote Raum. — 9. Die Röhre des Thermometers. — 10. Das Volumen der Kugel, der Röhre und des toten Raumes. — 11. Das Manometer und seine Verbindung mit dem toten Raume u. s. w. — 12. Beschickung des Thermometers mit Gas. — 13. Die Skala. — 14. Die Temperatur der Quecksilbersäule. — 15. Die Messung des Gasdruckes im Thermometer. — 16. Der Eispunkt. — 17. Der Kochpunkt. — 18. Berechnung der Resultate. — 19. Einzelheiten eines Versuchs. — 20. Der Druckkoeffizient von Wasserstoff. — 21. Der Druckkoeffizient von Helium. — 22. Genauigkeit der Resultate. — 23. Die schliesslichen Werte für die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium. — 24. Die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium bei niedrigern Anfangsdrucken. — 25. Allgemeine Schlussfolgerungen.

### 1. Einleitung.

Wenn man in Betracht zieht, wieviel von unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen der thermodynamischen Temperaturskala und den verschiedenen mit Hilfe von Gasthermometern bestimmten Temperaturskalen abhängt, so ist es überraschend, dass dieser Frage in den letzten Jahren so wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. In der Tat scheint es, dass Chemiker und Physiker bereit waren, willkürliche Temperaturskalen anzunehmen, welche erheblich voneinander differieren, anstatt dass sie versuchten, die notwendigen experimentellen Daten für die Lösung des Problems zu beschaffen.

Seitdem vor mehr als einem halben Jahrhundert dieses Problem durch Joule und Lord Kelvin in Angriff genommen wurde, ist es von mehr als einem Mathematiker zum Gegenstand der Untersuchung

[1]) Aus den Philosophical Transactions of the Royal Society of London übersetzt von W. Böttger.

gemacht worden. In neuerer Zeit[1]) ist es J. Rose-Innes gelungen, einige ziemlich einfache Gleichungen abzuleiten, mit deren Hilfe der Unterschied zwischen der thermodynamischen Temperaturskala und einer auf Gasthermometer bezogenen Temperatur berechnet werden kann. Die für jedes Gas erforderlichen Daten sind die folgenden:

a. der Koeffizient der Druckzunahme bei konstantem Volumen,

b. der Koeffizient der Volumenzunahme bei konstantem Drucke,

c. die Veränderung von „$p.v$" mit dem Druck bei verschiedener Temperatur,

d. der Joule-Thomson-Effekt und seine Veränderung mit der Temperatur.

Indem Rose-Innes die vorhandenen Daten in seine Gleichungen einsetzte, gelangte er zu Resultaten, welche, wie die folgende Tabelle zeigt, nicht ganz zufriedenstellend sind:

Korrektion für das Thermometer mit konstantem Volumen.

| Gas | Druck des Gases beim Eispunkt | Temperatur des Eispunktes (der reziproke Wert des Druckkoeffizienten) | Korrektion | Absoluter Eispunkt |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 1000 | 273·04 | 0·12 | 273·16 |
| Stickstoff | 995 | 272·13 | 1·23 | 273·36 |

Korrektion für das Thermometer mit konstantem Druck.

| Gas | Temp. des Eispunktes (Rezipr. Wert des Volumenkoeffizienten) | Korrektion | Absoluter Eispunkt |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 273·13 | — 0·13 | 273·00 |
| Stickstoff | 273·44 | 0·72 | 273·16 |

Von den für die voraufgehende Berechnung benutzten Daten können nur die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff, welche von dem „Bureau International des Poids et Mesures" durch P. Chappuis und die Veränderlichkeit von „$p.v$" mit dem Drucke bei der normalen Temperatur, welche neuerdings von Onnes[2]) für den Wasserstoff bestimmt worden ist, als hinreichend bekannt angesehen werden. Amagat hat die Veränderung von „$p.v$" für Stickstoff bestimmt, aber der Versuch wurde bei hohem Drucke gemacht und nicht bei dem, unter welchem für gewöhnlich thermometrische Messungen ausgeführt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass sowohl Stickstoff wie Sauerstoff bei Drucken unterhalb 150 mm Quecksilber[3]) dem Boyleschen Gesetz zu

[1]) Phil. Mag. **2**, 130 (1901).

[2]) Leiden Laboratory Reports (1901).

[3]) Rayleigh, Phil. Trans. **198** A, 417. — Diese Zeitschr. **32**, 712 (1901).

gehorchen scheinen, erscheint die Extrapolation aus Amagats Versuchen bei hohen Drucken nicht gerechtfertigt. Um die für die Korrektion des Gasthermometers erforderlichen Daten zu erhalten, müsste die Veränderlichkeit von „$p.v$" bei Drucken unterhalb zwei Atmosphären genau untersucht werden. Die Werte von Regnault für die Volumenkoeffizienten von Stickstoff und Wasserstoff sind nicht verlässlich.

Der Joule-Thomson-Effekt für Luft und Wasserstoff wurde von Joule und Lord Kelvin vor länger als einem halben Jahrhundert bestimmt. Ohne ihr Ergebnis zu diskutieren, wollen wir doch hervorheben, dass es jetzt bei Anwendung elektrischer Methoden zur Messung der Temperatur möglich sein würde, den Effekt mit viel grösserer Genauigkeit und über ein grösseres Temperaturgebiet zu bestimmen, als es damals möglich war. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist von Dr. R. A. Lehfeldt gemeinsam mit einem von uns begonnen worden.

### 2. Geeignete Substanzen für die Thermometrie.

Die atmosphärische Luft ist mit Rücksicht darauf, dass ihre Zusammensetzung mit den obwaltenden Bedingungen variiert, für die Benutzung in der Thermometrie nicht geeignet. Atmosphärischer Stickstoff hingegen scheint eine bestimmte Menge von Argon und seinen Begleitern zu enthalten und kann in der Thermometrie über ein Temperaturgebiet benutzt werden, welches vielleicht durch die Temperatur begrenzt ist, bei welcher er sich einerseits kondensiert und anderseits dissociiert.

Bis vor kurzer Zeit war anscheinend der Wasserstoff die wichtigste Substanz für die Thermometrie. Die Wasserstoffskala mit konstantem Volumen schien sich weitgehend der absoluten Temperaturskala zu nähern, und das Gas konnte zu allen Messungen benutzt werden, bei welchen Thermometer benutzt werden konnten. Aus diesem Grunde wählte das Internationale Komitee als normale Skala der Temperatur die Skala eines Wasserstoffthermometers mit konstantem Volumen, in welchem der Druck beim Eispunkte 1000 mm Quecksilber betrug.

In neuerer Zeit jedoch sind wir bis zu Temperaturen gelangt, bei welchen der Dampfdruck des Wasserstoffs ausserordentlich klein ist, und welche mit Hilfe des Wasserstoffthermometers auch nicht mit einiger Zuverlässigkeit gemessen werden konnten (siehe Seite 460). Des weitern ist jetzt sichergestellt, dass Wasserstoff bei hohen Temperaturen Glas, Porzellan und sogar Kieselsäure reduziert; und da das Gas leicht durch Wände von Platingefässen diffundiert, so muss seine Anwendung in dieser Richtung als beschränkt angesehen werden.

Doch von einem von uns ist die Ansicht aufgestellt worden („Ex-

perimental Study of Gases" 156), dass reines Helium ein für die Thermometrie viel geeignetere Substanz ist als Wasserstoff. Es ist chemisch inaktiv, und es erfährt, soweit wir es beurteilen können, bei hohen Temperaturen keine Dissociation. Darum ist es wahrscheinlich, dass nur solche Messungen von hohen Temperaturen zuverlässig sind, welche mit Quarzthermometern, die mit Helium gefüllt sind, gemacht werden. Für die Messung von tiefen Temperaturen hat es ähnliche Vorteile; denn da anscheinend sein kritischer Punkt unterhalb 12° (in absoluter Zählung) liegt, so kann es bis zu den niedrigsten Temperaturen, die bisher erreicht werden konnten, als ein sehr vollkommenes Gas angesehen werden.

Des weitern stimmen, wie die Resultate zeigen, die Wasserstoff- und Heliumskala zwischen 0 und 100° nahe überein, und folglich kann angenommen werden, dass bei Temperaturen oberhalb 0° der Unterschied zwischen der thermodynamischen Skala und derjenigen eines Thermometers mit konstantem Volumen, das mit einem dieser Gase gefüllt ist, klein ist. Bei niedrigern Temperaturen ist der Unterschied zwischen beiden Skalen klein, aber der Umstand, dass die Kontraktion des Heliums immer kleiner ist, als die des Wasserstoffs beweist, dass das erstere die Eigenschaft des vollkommnern Gases beibehält. Wenn nicht einige bisher unbekannte Einwände gegen die Benutzung des Heliumthermometers gemacht werden, dann sollte die Heliumskala die Wasserstoffskala als normale Skala der Temperatur ersetzen.

### 3. Vorläufige Messungen des Druckkoeffizienten des Wasserstoffs und des Heliums.

Der erste Schritt in der Reihe von Untersuchungen, auf die wir unsere Bemühungen gerichtet haben, bestand in der Bestimmung des Druckkoeffizienten des Wasserstoffs und des Heliums bei konstantem Volumen zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Kochpunkte des Wassers unter normalem Druck, welcher in dem Kellerraum des University College 759·56 mm Quecksilber bei 0° beträgt. Der Koeffizient für Wasserstoff beim Eispunkte und bei einem Drucke von 100 mm Quecksilber wird von Chappuis[1]) zu 0·00366254 als Mittel von sieben Bestimmungen angegeben, von denen der höchste Wert 0·00366271 und der niedrigste 0·00366231 ist, und auf diese Bestimmungen ist die normale Skala der Temperatur des Internationalen Komitees begründet. Kammerlingh Onnes[2]) gibt für den Wert des Koeffizienten 0·0036627

[1]) Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures.
[2]) Leiden Communications 1901, Nr. 60.

an, wobei die einzelnen Werte 0·0036624, 0·0036628, 0·0036628 sind. Das von Regnault erhaltene Resultat 0·0036613 kann jetzt ausser Betracht gelassen werden.

Es ist bisher angenommen worden, dass der Druckkoeffizient unabhängig von dem anfänglichen Drucke ist, und dass er nicht wie im Falle des Stickstoffs abnimmt und zuletzt einen Grenzwert erreicht. Da aus dieser Annahme wichtige Schlussfolgerungen abgeleitet worden sind, entschlossen wir uns, den Koeffizienten für unsere Normalgase bei Drucken, die 350, 500 und 700 mm Quecksilber entsprachen, zu messen.

Eine angenäherte Messung des Druckkoeffizienten für Helium wurde 1895 von Kuenen und Randall[1]) ausgeführt; bei dem Gebrauch des Heliumthermometers für die Messung von niedrigen Temperaturen nahm Olszewski an, dass dessen Druckkoeffizient derselbe war, wie der vom Wasserstoff.

### 4. Genauigkeit der Resultate.

Um den Druckkoeffizienten bis auf die fünfte Ziffer zu bestimmen, durfte der gesamte Fehler das Verhältnis 1 : 40000 nicht überschreiten; dies ist ein Genauigkeitsgrad, der bei einzelnen Versuchen praktisch unmöglich erreicht werden kann. Wie man später sehen wird, kann der grösste Fehler bei unsern Beobachtungen der Ungenauigkeit der Skala zugeschrieben werden, die über die ganze Länge bis auf wenigstens 0·01 mm genau angenommen werden kann, oder bis auf $^1/_{25000}$ der Druckzunahme des Gases zwischen 100 und 0° bei einem anfänglichen Druck von 700 mm.

### 5. Der bei der Untersuchung benutzte Apparat. Das Barometer.

Da bei dem Kochpunkte des Wassers eine Änderung des Druckes um 0·1 mm einer Änderung der Temperatur um 0·0036° entspricht, oder $^1/_{20000}$ des Unterschiedes zwischen dem Siede- und Gefrierpunkte des Wassers, so war es ausreichend, den atmosphärischen Druck mit diesem Grade der Genauigkeit zu beobachten. Das angewendete Thermometer ist in Fig. 1 dargestellt, es war von uns speziell für diesen Zweck konstruiert worden. Der obere Behälter $A$ hatte einen Durchmesser von 20 mm und eine Länge von 200 mm, er war an die Röhre $B$ angeschmolzen, welche an dem untern Ende $C$ zu einer Kapillare mit einem innern Durchmesser von ungefähr 1 mm ausgezogen war. Beim Füllen des Barometers wurde der kapillare Teil der Röhre $B$ an eine T-Röhre

[1]) Phil. Mag. 1895.

(Fig. 2) angeschmolzen, von welcher der Arm $D$ zu der Quecksilberpumpe leitete, während der Arm $C$ nach unten verlängert und zu einer feinen Spitze ausgezogen war, welche zugeschmolzen wurde. Die Teile $A$ und $B$ des Apparats wurden erhitzt, und wenn der Apparat sorgfältig ausgepumpt war, wurde die Spitze der Röhre $E$ unter der Oberfläche von etwas warmem Quecksilber, das in einem Behälter war, abgebrochen. Das Quecksilber trat langsam ein, und indem es durch die Verengerung $C$ trat, lief es in den Behälter $A$ hinab, welcher so weit erhitzt war, dass die Flüssigkeit kochte. Sobald der Apparat vollständig

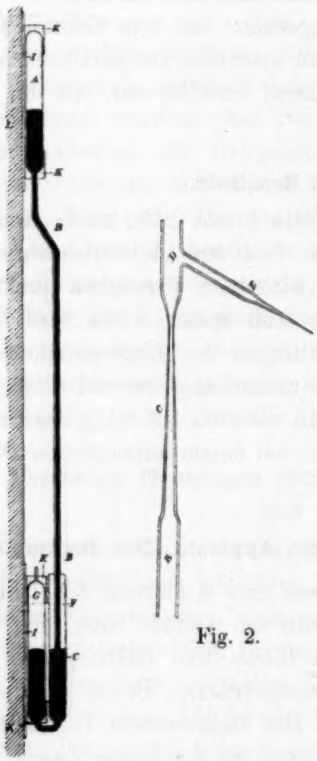


Fig. 2.

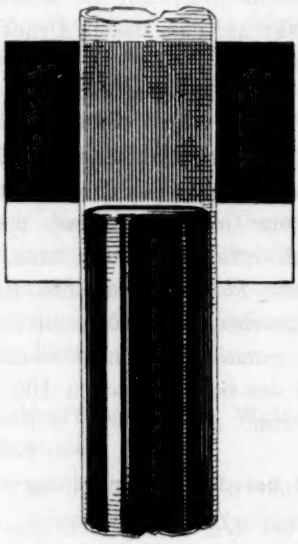


Fig. 3.



Fig. 1.

gefüllt war, wurde die Röhre an der Verengerung $C$ abgeschnitten, und die kleine Luftblase, welche in $B$ verblieb, wurde durch Quecksilber ersetzt.

Sowohl der obere Behälter wie der Schenkel des U-Rohres, welcher den untern Behälter bildete, wurden mit Hilfe von Gips in Messinghülsen $KK'$ befestigt, welche an Platten $JJ'$ gelötet waren, die in der Zeichnung

im Querschnitt dargestellt sind. Der obere Behälter wurde befestigt, nachdem er mit Quecksilber gefüllt worden war. Beim Aufstellen des Barometers wurde das U-Rohr $FG$ zuerst an dem Holzstück $L$ befestigt, welches das Instrument trug, und dann wurde es mit Quecksilber gefüllt. Der obere Teil wurde dann umgekehrt, das offene Ende in den Schenkel $F$ des U-Rohres getaucht und die Messingplatte $I$ an die hölzernen Stücke $L$ geschraubt. Unter den Apparat wurde eine Schale gestellt, um das Quecksilber aufzunehmen, welches aus $F$ floss; endlich wurde etwas von dem Quecksilber aus dem U-Rohre mit Hilfe eines Hebers entfernt, so dass die Oberfläche des Quecksilbers in dem obern und untern Behälter die in der Figur angedeutete Lage hatte.

Die Skala, welche dem Barometer gegenüber aufgestellt war, bestand aus einem Stück einer Glasplatte, an welche mit Hilfe von Kanadabalsam zwei kurze Skalen von 100 mm Länge mit Millimeterteilung befestigt waren. Um eine Veränderung der Lage durch Verschiebung des Klebmittels zu verhindern, wurden sie weiterhin mit Kupferdraht angebunden, der oben und unten mit Gips bedeckt war. Die Skala wurde mit einer Normalskala von der Physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg verglichen und später im National Physical Laboratory mit einem Normalmeterstabe; die Temperatur der Quecksilbersäule wurde nun mit Hilfe eines in Zwanzigstelcelsiusgrade geteilten Thermometers gemessen, welches in gleichem Abstand von der Spitze und vom Fuss angebracht war.

Das Barometer wurde mit Hilfe von zwei Teleskopen abgelesen, die auf einem Gestelle dem Instrument gegenüber montiert waren; das Barometer selbst war so an einem Pfeiler befestigt, dass ein Blatt, welches dahinter in einem Winkel von 45° zur Gesichtslinie gehalten wurde, eine gute Beleuchtung von einem seitlichen Fenster gab. Der obere Teil des Blattes war schwarz, die untere Hälfte weiss, und vor der Ablesung wurde das Blatt so eingestellt, dass die Grenzlinie ungefähr 1 mm über der Oberfläche des Quecksilbers erschien. Auf diese Weise erschien der Meniskus vollkommen scharf, da jedwede Oberflächenreflektion vollständig vermieden wurde.

Quecksilberthermometer — die bei diesen Beobachtungen benutzten Thermometer wurden mit dem Thermometer verglichen, mit welchem die Temperatur des toten Raumes gemessen wurde. Dieses Thermometer selbst war mit dem Gasthermometer verglichen, und der Fehler in dem erforderlichen Temperaturgebiet, nämlich zwischen 8 und 12°, war innerhalb 0·02° bekannt. Das Gewicht eines derartigen Fehlers wird später erörtert werden.

### 6. Das Thermometer mit konstantem Volumen.

Der Apparat, der für die Bestimmung des Druckkoeffizienten des Gases benutzt wurde, weicht in vielen Hinsichten von dem ab, der von andern Beobachtern angewandt worden war. Chappuis benutzte Thermometer aus hartem Glas und aus Platiniridium; in beiden Fällen wurde die Verbindung zwischen der Quecksilberkugel und dem toten Raum mit Hilfe einer Stahlröhre gemacht, die an das Glas angekittet war.

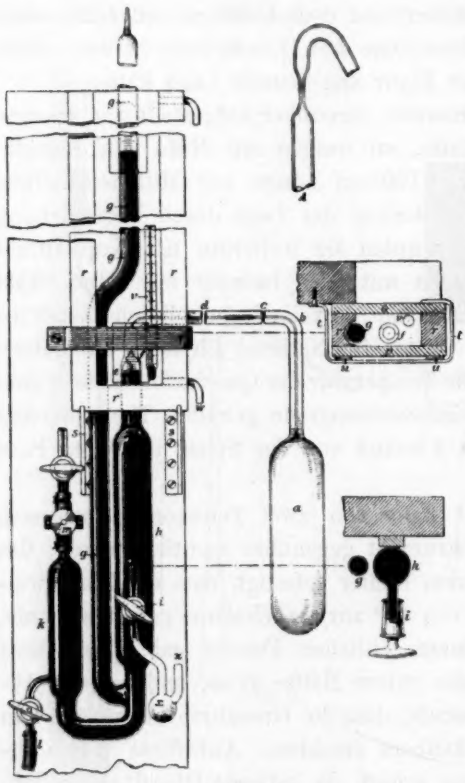


Fig. 4.

Benutzung von hartem Glas bietet keinen Vorteil, abgesehen von dem Umstande, dass hartes Glas einen etwas kleinern Ausdehnungskoeffizienten hat als Natriumglas, anderseits lässt sich Natriumglas leichter bearbeiten, und da bei Anwendung desselben die Kugel, die Röhre und der tote Raum sämtlich aus einem Stück gemacht werden können, kann dadurch ein erheblicher Vorteil gewonnen werden. Das Gefäss unseres Instruments (Figur 4) wurde hergestellt, indem ein Stück Glasrohr von 30 mm Durchmesser an eine Kapillarröhre von 0·75 mm lichter Weite angeschmolzen wurde, das zur bequemern Kalibrierung auf einem Teil seiner Länge mit Millimeterteilung versehen war. Die Röhre war bei $c$ im rechten Winkel umgebogen und endlich bei $d$ mit dem Teil der Röhre verbunden, der zu dem toten Raum führte.

### 7. Die Kalibrierung der Kugel.

Das Volumen der Kugel wurde bestimmt durch Wägen der leeren und darauf der mit Wasser von 0° gefüllten Kugel. Mit der Röhre war mittels eines Gummischlauches ein Glasrohr verbunden, um Verlust

von Wasser beim Steigen der Temperatur zu verhindern. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

| | (a) | (b) |
|---|---|---|
| Gewicht der leeren Kugel | 71·9551 | 71·9568 |
| Gewicht der mit Wasser von 0° C. bis zum Teilstrich 126 auf der Röhre gefüllten Kugel | 170·6657 | 170·6657 |
| Gewicht des aufgefangenen Wassers | 4·5856 | 4·5860 |
| Gewicht des Wassers | 94·1230 | |
| Gewicht des Wassers mit der Korrektion für die in der Kugel enthaltene Luft u. s. w. | 94·1975 | |
| Volumen der Kugel bis zum Teilstrich 70 bei 0°. | 94·2096 | |

Der Ausdehnungskoeffizient des Glases der Thermometerkugel wurde nach der Gewichtsthermometermethode bestimmt. Das Gewichtsthermometer wurde aus derselben Glasröhre wie das Gefäss gemacht. Für den Koeffizienten wurde der Wert 0·0000285 gefunden.

Die Zusammensetzung des benutzten Glases, das von Mrs. C. E. Müller & Co. in High-Holborn bezogen war, scheint sehr konstant gewesen zu sein, denn die Ausdehnungskoeffizienten von Proben desselben, die von Kuenen und Randall[1]) im Jahre 1896 und 1901 von dem einen von uns bestimmt worden waren, haben denselben Wert wie der zuletzt beobachtete.

Die Änderung des Volumens der Gefässe infolge der Änderung des Gasdruckes innerhalb desselben wurde ebenfalls bestimmt. Zu dem Zwecke wurde die Kugel bis zu einem Punkte der Röhre mit Wasser gefüllt und die Änderung der Stellung des Meniskus gemessen, wenn der Druck mit Hilfe einer Wasserpumpe vermindert wurde. Die Änderung des Volumens belief sich auf 0·0017 ccm per Atmosphäre.

### 8. Der tote Raum.

Chappuis sowohl wie Onnes benutzten ein Glasrohr mit einer daraufgekitteten Stahlhaube, welche eine Stahlspitze für die Einstellung des Quecksilbermeniskus enthielt. Bei der Konstruktion unseres Instruments haben wir vollständig von der Benutzung von Verbindungen durch Stahl und Cement abgesehen und haben eine undurchsichtige Glasspitze „e" benutzt, welche in die Röhre *f* eingeschmolzen war, die an ihrer Verbindungsstelle mit der Röhre den toten Raum bildete.

Die Röhre für den toten Raum war von einer Glasröhre von 9 mm innerm Durchmesser abgeschnitten, die als besonders gerade und wegen der gleichmässigen Weite ausgesucht worden war. Die Röhre *g* des Manometers bildete einen Teil dieses Stückes. Bei der Herstellung der

[1]) Loc. cit. 109.

Verbindung mit der Kapillarröhre bemühten wir uns, ungefähr nur 3 mm der weiten Röhre zu erhitzen, um auf diese Weise nicht die Regelmässigkeit ihrer Oberfläche an der Stelle, an welcher später der Quecksilbermeniskus beobachtet wurde, zu verschlechtern. Das Anschmelzen der Spitze an die Glasröhre war nicht leicht.

Nachdem die Kapillarröhre in der in der Figur angegebenen Weise gebogen worden war, wurde das Volumen des toten Raumes in der folgenden Weise bestimmt. Die weite Röhre wurde ungefähr 30 mm unterhalb ihrer Verbindung mit der Kapillarröhre abgeschnitten und an eine Kapillarröhre mit einem Glashahn angeschmolzen, die an ihrem andern Ende in eine Spitze ausgezogen war (Figur 5). Der Apparat wurde in eine vertikale Stellung gebracht, ein Hahntrichter und eine Gummiröhre wurden an dem Glashahn befestigt, und in die Röhre wurde Quecksilber gebracht, bis dessen Oberfläche die Spitze genau berührte; zur genauen Einstellung wurde der Hahn am Trichter geschlossen und der Gummischlauch mit einer Klemmschraube zusammengedrückt. Dann wurde der Glashahn unterhalb des toten Raumes verschlossen, der Kautschukschlauch entfernt und das Quecksilber in dem toten Raume in einen Porzellantiegel gebracht und gewogen. Darauf wurde der Gummischlauch wieder mit dem Apparat verbunden, der nunmehr bis zu einer Marke an der Röhre mit Quecksilber gefüllt wurde. Dieses Quecksilber wurde gewogen, und aus der Differenz der beiden Gewichte wurde das Volumen des toten Raumes zwischen einem Quecksilbermeniskus, der mit der Spitze in Berührung war, und einer Marke auf der Röhre berechnet.

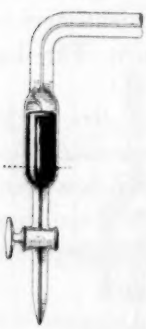


Fig. 5.

Die experimentellen Ergebnisse sind die folgenden:

| | Temperatur | Volumen | |
|---|---|---|---|
| Gewicht des Quecksilbers vom Glashahn bis zur Spitze: | ° C. | | |
| a. 34·1522 | 20·5 | 2·5213 | 2·5219 |
| b. 34·1684 | 20·1 | 2·5223 | |
| c. 34·1640 | 20·2 | 2·5220 | |
| Gewicht des Quecksilbers vom Glashahn bis zur Marke auf der Röhre: | | | |
| a. 39·3633 | 20·0 | 2·9123 | |
| 39·3638 | | | |
| | | 2·9123 | |
| Volumen des toten Raumes bis zur Marke auf der Röhre | | 2·5219 | |
| | | 0·3904 | |

Beim Ausführen eines eigentlichen Versuches wurde das Quecksilber in dem toten Raum bis auf eine kurze Entfernung von der Spitze

gebracht. Der Abstand wurde mit Hilfe des Teleskops und des Mikrometers okular gemessen, das bei der Bestimmung des Druckes benutzt wurde (Seite 402). Da sich das Volumen des toten Raumes auf diese Weise etwas grösser ergab als das nach der oben beschriebenen Methode gefundene, so war es nötig, eine Korrektion anzubringen, die $\pi r^2 \Delta$ betrug, wo $\Delta$ der Abstand zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Spitze ist und $r$ der Radius der Röhre (siehe S. 402); $\pi r^2 = 0{\cdot}636$.

Wie später gezeigt werden wird, musste beim Messen des Druckes für die Höhen des Quecksilbermeniskus in dem toten Raum und der Manometerröhre des Thermometers, die bei jedem Versuche etwas variierten, eine Korrektion angebracht werden. Wenn wir annehmen, dass der Meniskus in dem toten Raum die Gestalt eines Halbellipsoids von der Höhe $l$ und dem Radius $r$ hat, so wird die Änderung des Volumens und des toten Raumes mit der Änderung der Höhe des Meniskus durch den Ausdruck $^1/_3 \pi r^2 (h - h')$ angegeben. Die mittlere Höhe des Meniskus wurde zu 1·25 mm gefunden, und die grösste Änderung für irgend eine Beobachtung überschritt nie 0·2 mm, was einer Änderung des Volumens des toten Raumes um 0·004 ccm entspricht. Da ein derartiger Fehler einen erheblichen Einfluss auf den Wert von $P_0$ und $P_{100}$ hatte, so mussten wir denselben in Betracht ziehen.

### 9. Die Röhre.

Bei unsern frühern Arbeiten hatten wir gefunden, dass, wenn das Quecksilber durch irgend einen Zufall die Spitze des toten Raumes erreichte, kleine Kügelchen am Glase hafteten, die mit der Zeit in die Kugel übergingen. Da der Dampfdruck des Quecksilbers bei 100° 0·27 mm beträgt, so gab dieser Umstand zu erheblichen Fehlern bei unsern Messungen Anlass.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, brachten wir in einen Teil der Röhre zwischen $c$ und $d$ eine eng gewundene Spirale von Silberdraht von 15 mm Länge und etwas über 2 mm im Durchmesser an. Die Röhre wurde an diesem Teile etwas erweitert. Das Volumen des Luftraumes wurde durch Wägen der leeren und mit Wasser gefüllten Röhre leicht bestimmt.

| | (a) | (b) |
|---|---|---|
| Gewicht der mit Wasser gefüllten Röhre | 10·4304 | 10·4306 |
| Gewicht der leeren Röhre | 10·3636 | 10·3632 |
| Gewicht des Wassers | 0·0668 | 0·0674 |
| Volumen der Röhre | 0·0671 ccm | |

**10. Das Volumen der Kugel, der Röhre und des toten Raumes.**

Als das Instrument dauernd aufgestellt und das Quecksilber bis in die Nähe der Spitze in dem toten Raum gebracht war, wurde der gesamte innere Raum als aus drei Teilen bestehend angesehen.

1. Die Kugel und die Röhre bis auf 40 mm des horizontalen Teils:
Das Volumen beim Eispunkt $= 94{\cdot}2096$ ccm,
" " " Siedepunkt

$$= \left\{94{\cdot}2096\,(1 + 0{\cdot}000285\,t) + 0{\cdot}0017\,\frac{P_{100} - P_0}{76^0}\right\} \text{ ccm.}$$

2. Die Röhre von dem schon erwähnten Punkte bis zur Mitte der Wand des Raumes für das Wasser, das die Barometerröhre enthielt. Die Temperatur der Röhre wurde mit hinreichender Genauigkeit mit Hilfe eines Thermometers, dessen Kugel sich zwischen $c$ und $d$ befand, bestimmt. Volumen $= 0{\cdot}1031$ ccm.

Bei einigen unserer frühern Versuche waren ungefähr 3 cm der Röhre ausserhalb des Hypsometers mit Asbestpapier umgeben, und die Temperatur wurde mit Hilfe eines Quecksilberthermometers bestimmt. Die mittlere Temperatur dieses Teiles der Röhre betrug gewöhnlich 90°, und da ihr Volumen nur 0·0182 ccm betrug, konnte die Temperatur gleich 100° gesetzt werden, ohne den Wert von $P_{100}$ dadurch zu beeinträchtigen.

3. Der tote Raum und der Rest der Röhre. Der tote Raum und das Barometer waren, wie nunmehr beschrieben werden wird, in eine Wasserhülle eingeschlossen; die Temperatur wurde mit Hilfe des Thermometers $r$ bestimmt.

$$\text{Volumen} = \{0{\cdot}3904 + 0{\cdot}636\,\Delta + 0{\cdot}212\,(0{\cdot}125 - h)\},$$

wo $\Delta$ den Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche des Quecksilbers und $h$ die Höhe des Meniskus bedeuten.

**11. Das Manometer und seine Verbindung mit dem toten Raum u. s. w.**

Der Druck des Gases in dem Thermometer wurde durch direktes Ablesen des Höhenunterschiedes des Quecksilbermeniskus in dem toten Raum $f$ und in einem Manometer bestimmt. Nach dieser Methode brauchten nur zwei Ablesungen gemacht zu werden, und die beobachteten Drucke waren vollständig unabhängig von dem atmosphärischen Druck.

Die Röhre $f$, welche den toten Raum bildete, wurde, nachdem der Glashahn entfernt worden war, an ihrem untern Ende an eine weitere Röhre $h$ angeschmolzen, welche mit der Manometerröhre $g$ in Verbindung stand und mit einer Röhre $k$, die dazu diente, Luftbläschen aufzunehmen, welche durch den Glashahn $n$ und die Gummiröhre $l$, die

zum Quecksilberreservoir führte, in den Apparat eintreten konnten. Eine 5 mm weite Röhre, welche an die Röhre *h* seitlich angeschmolzen war, wurde mit einem Glashahn *i* mit kapillarer Bohrung verbunden, durch welchen das Gas in den Apparat eingeführt werden konnte. Die Röhre *k* endete oben in eine Glasröhre, die durch ein Stück Druckgummischlauch mit einem Schenkel eines Glashahnes verbunden war, durch welche Spuren von Luft ausgetrieben werden konnten, die durch die Röhre *l* eingetreten waren. Indem man den Glashahn *n* verschloss und den Gummischlauch durch den Quetschhahn *m* zusammendrückte, konnte die schliessliche Einstellung der Quecksilberhöhe im toten Raume bewirkt werden.

Die Manometerröhre war vom untern Ende von *h* aus vertikal nach oben gerichtet und oberhalb des toten Raumes umgebogen, so dass ihre Achse mit derjenigen des letztern zusammenfiel. Zur Beobachtung des Gasdruckes im Thermometer war es nur nötig, den Höheunterschied zwischen den Quecksilberoberflächen in dem toten Raum und in der Manometerröhre, die in derselben Vertikale lagen, abzulesen. Das Ende der Manometerröhre war 1500 mm über dem Niveau des toten Raumes, so dass, wenn der Gasdruck in dem Thermometer 1000 mm betrug, dann noch ein bedeutender leerer Raum über dem Quecksilber vorhanden war. Ehe das Thermometer in seiner Stütze befestigt, und die Kugel, die an die Kapillarröhre, die zum toten Raum führt, angeschmolzen wurde, wurde das Manometer ausgekocht und der Apparat mit Quecksilber gefüllt. Zu diesem Zwecke wurde der Apparat zeitweise in Klammern befestigt und die Spitze der Manometerröhre, welche zu einer dünnen Kapillare (Fig. 4, *A*) ausgezogen wurde, an eine Röhre angeschmolzen, die zu der Quecksilberpumpe führte. Die mit dem toten Raum verbundene Kapillarröhre wurde ebenfalls verschlossen.

Nachdem der Apparat sorgfältig ausgepumpt und zur Entfernung von Spuren von kondensiertem Wasser an der Glaswand erhitzt worden war, wurde durch den Glashahn *n* Quecksilber eingebracht. Wenn das Quecksilber in die Manometerröhre gelangte, wurde es durch Erhitzen der Röhre mit einem Bunsenbrenner ausgekocht. Bei diesem Verfahren, das wir häufig angewendet haben, bleibt die steigende Quecksilberoberfläche nur mit Quecksilberdampf in Berührung, und schliesslich wird ein sehr vollständiges barometrisches Vakuum erhalten, da während dieser Operation das Auspumpen fortgesetzt wird. Durch Einführen von Luft in die Röhre *h* durch den Glashahn *i* und durch Heben des mit der Röhre *l* verbundenen Reservoirs wurde das Quecksilber in der Manometerröhre bis fast zur Spitze gehoben. Durch Erhitzen wurde

Quecksilberdampf durch die Verengerung getrieben und in der absteigenden Röhre kondensiert. Die Verengerung wurde dann in der Gebläseflamme erhitzt und das Manometer zugeschmolzen. Das Quecksilber in der Manometerröhre wurde dann sinken gelassen.

Die Kugel wurde mit dem Rest des Apparats erst verbunden, als diese Operation beendet war, da sich herausgestellt hatte, dass es unmöglich war, die Kondensation von Quecksilberdampf in derselben zu verhindern. Nun wurde die Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Hilfe einer Mundgebläselampe bewirkt. Für die Biegung der Röhre brauchte keine Korrektion angebracht zu werden, da das Volumen einer Säule von 1 mm Länge nur 0·000444 ccm betrug. Nunmehr wurde das Instrument, wie in Fig. 4 angegeben, befestigt. Die Befestigung bestand aus einem starken hölzernen, 3 cm dicken und am Boden 15 cm breiten Pfosten; oberhalb des toten Raumes war die übliche Breite um 6 cm kleiner, um die Beleuchtung der Skala von hinten zu gestatten. Der Pfosten wurde an der obersten Leiste der Wand befestigt und an einem Balken, der quer über den Raum geführt wer, um jedwede seitliche Verrückung zu verhindern.

Wir wollen nicht über die Versuche berichten, die wir ausführten, ehe wir mit den Reihen von Messungen begannen, auf welche wir unsere Ergebnisse begründen. Es wird genügen, wenn wir angeben, dass wir ungefähr vier Monate auf die Entdeckung und Eliminierung von Fehlerquellen verwendeten, wie etwa der auf ungenügender Festigkeit des Apparats beruhenden.

### 12. Beschickung des Apparats mit Gas.

Die bei diesen Versuchen benutzten Gase waren Wasserstoff und Helium; es wird angemessen sein, die Methode der Herstellung und der Reinigung an einer spätern Stelle anzugeben. Das Gas wurde in das Thermometer durch den Glashahn $i$ eingeführt, welcher für diesen Zweck durch eine Kugel $x$ und eine Röhre $z$ mit dem Apparat, welcher das Quecksilber enthielt, und mit einer Quecksilberpumpe verbunden wurde. Die Röhre $x$ sollte das über dem Glashahn in der seitlichen Röhre enthaltene Quecksilber aufnehmen.

Durch Neigen des durch den Gummischlauch $l$ mit dem Glashahn $n$ verbundenen Reservoirs konnte die Höhe des Quecksilbers in $h$ bis unter den Punkt gebracht werden, von welchem die mit $i$ verbundene seitliche Röhre abzweigte. Durch abwechselndes, sorgfältiges Öffnen der Hähne $i$ und $n$ und Betätigen der Quecksilberpumpe konnte das Gas aus dem Apparat vollständig entfernt werden. Wenn dieses ge-

schehen war, stand das Quecksilber in den Röhren *h*, *g* und *k* auf derselben Höhe. Ehe die Kugel mit Gas beschickt wurde, wurde dieselbe in einem Luftbad ungefähr eine Stunde lang, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, auf 150° erhitzt und einige Male mit dem trockenen Gas ausgewaschen.

Das Füllen des Apparats wurde in der umgekehrten Weise ausgeführt wie das Leeren desselben. Das Gas wurde langsam durch Öffnen des Glashahnes *i* hinzugelassen und zur gleichen Zeit Quecksilber durch den Glashahn *n*. Die für die Füllung des Apparats bis auf den gewünschten Druck erforderliche Gasmenge wurde zunächst durch Versuche bestimmt, aber nach dem ersten Versuch war bekannt, dass das Quecksilber bis auf eine gewisse Höhe in der Manometerröhre *g* stieg, wenn der Quecksilbermeniskus in der Röhre *h* gerade unter der zu *i* führenden Röhre lag.

War genügend Gas eingetreten, dann wurde der Glashahn *i* geschlossen, und es wurde mehr Quecksilber in den Apparat durch *h* hereingelassen. Das Gas in dem Teil der seitlichen Röhre über *i* wurde leicht durch Quecksilber verdrängt (siehe ebenfalls Teil III S. 451 ff.).

### 13. Die Skala.

Die Messung des Druckes in dem Thermometergefäss hätte leicht und zweckmässig mit Hilfe eines gut konstruierten Kathetometers mit einer geeichten und daran befestigten Skala ausgeführt werden können. Da wir jedoch kein derartiges Instrument bekommen konnten, so waren wir genötigt, die folgende Methode zu benutzen.

Auf der Oberfläche einer Glasplatte wurden kurze Skalen, die von Zeiss in Jena mit Millimeterteilung hergestellt worden waren, mit Hilfe von Kanadabalsam befestigt. Die so konstruierte Skala wurde gegenüber der Quecksilbersäule und dem toten Raum befestigt, so dass, wenn die niedrigste Skala, welche 50 mm lang war, sich gegenüber dem toten Raum befand, die übrigen vier Skalen 100 mm lang waren. Mit dieser Vorrichtung war es möglich, das Thermometer bei drei anfänglichen Drucken, nämlich bei 350, 500 und 700 mm, mit Quecksilber zu beschicken und den Druckkoeffizienten des Gases bei jedem Druck zu bestimmen. Die Beobachtungweise wird später beschrieben werden.

Der Abstand zwischen den Spitzen auf der Skala, bei welchen Beobachtungen gemacht wurden, wurde zu allernächst von uns mit Hilfe eines Mikrometers, mit einer Schraube von 1 mm Höhe und einer in 100 Teile geteilten Scheibe gemessen, das von Mr. Hilger zur Messung von Spektrophotographien konstruiert ist. Mit Hilfe dieses Instruments

war es möglich, Längen von 150 mm bis auf 0·002 mm zu bestimmen. Gegen Ende unserer Untersuchungen wurde die Skala dem National Physical Laboratory zugesandt und dort mit einer geeichten messingern Meterskala (Société Genevoise, Nr. 59) verglichen. Der Vergleich wurde bis auf 0·01 mm garantiert. Dafür möchten wir dem Direktor Mr. R. T. Glazebrook unsern Dank aussprechen.

Die Resultate von zwei Reihen stimmen sehr nahe überein, abgesehen von dem Unterschied zwischen Skala I und Skala III. Mit Bezug auf die Differenz von 0·01 mm, welche hier besteht, möchten wir erwähnen, dass die Werte der Druckkoeffizienten, welche für Wasserstoff bei einem anfänglichen Druck von 350 und 500 mm erhalten wurden, ergaben, dass bei diesem Punkte anscheinend ein kleiner Fehler in der Skala bestand. Dies ist in Betracht gezogen worden. In der folgenden Tabelle stellt $A$ den Abstand zwischen der Linie $q$ auf der niedrigsten Skala (I) und dem mittlern Punkte auf den vier andern Skalen, wie sie von uns bestimmt wurden, dar, Kolumne $C$ gibt die Werte an, die auf dem in der National Physical Laboratory ausgestellten Prüfungsscheine vermerkt sind, während die Zahlen in Kolumne $B$ aus denen in Kolumne $C$ durch Multiplikation der letztern mit dem Faktor 962·395 — 962·28 berechnet worden sind.

| | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Linie 9, Skala I bis Linie 50, Skala II | 369·895 | 369·895 | 369·85 |
| „ 9, „ I „ „ „ „ III | 521·505 | 521·52 | 521·46 |
| „ 9, „ I „ „ „ „ IV | 684·644 | 684·64 | 684·56 |
| „ 9, „ I „ „ „ „ V | 962·395 | 962·395 | 962·28 |

Es ist überflüssig hier zu erwähnen, dass es für die Messung des Druckkoeffizienten nur erforderlich ist, die absolute Länge der Skala nur annähernd zu kennen. Wir haben demgemäss die Zahlen in der zweiten Kolumne $B$ als die Abstände zwischen den Eichpunkten auf unserer Skala angesehen.

### 14. Die Temperatur der Quecksilbersäule.

Da wir bei diesen Experimenten versuchten, den Druck mit einer an 0·01 mm grenzenden Genauigkeit zu bestimmen, so war es notwendig, besondere Vorsicht mit Bezug auf die Temperatur der Quecksilbersäule aufzuwenden. Bei unsern ersten Experimenten versuchten wir, die Temperatur der Säule mit Hilfe von vier Thermometern zu messen, deren Kugeln in Glasröhren eingeschmolzen waren, die denselben Durchmesser wie die Barometersäule hatten und mit Quecksilber gefüllt waren. Wir fanden jedoch, dass die Temperatur nicht mit Sicherheit bis auf 0·2°

abgelesen werden konnte und nicht einmal mit dieser Genauigkeit, wenn der Siedepunkt bestimmt werden sollte. Da ein Fehler von 0·01° in der Temperatur der Säule einen entsprechenden Fehler von 0·016 mm in $P_{100}$ (950 mm) bedingt, so schlossen wir den toten Raum und die Quecksilbersäule in einen Wassermantel ein.

Die Art wie dies ausgeführt wurde, ist in Fig. 4 dargestellt. Der tote Raum und die Manometerröhre waren zwischen zwei Glasplatten, $p$ und $o$, eingeschlossen, wobei die dem Beobachter zugewendeten Teile der Platte $p$ die Skala bildeten; Stücke aus Holz, $r$ und $r_1$, bildeten die Seite und den Boden des Wassermantels, der ganz wasserdicht gemacht war mit Hilfe eines Gemisches von Mennige und Goldlack. Die Anordnung ruhte auf Messingleisten $ss$, die an der entsprechenden Seite des Gestelles angeschraubt waren. Die beiden Glasplatten wurden an die hölzernen Bretter $rr_1$ mit Hilfe von Messingbändern $tt_1$ und hölzernen Keilen $uu_1$ gedrückt; die Messingbänder waren an dem einen Ende an das Gestell geschraubt. Das Wasser trat in den Mantel am Boden ein und trat am obern Ende durch eine Gummiröhre aus und floss über die Röhren $h$ und $k$ und den Teil $g$ unterhalb des Wassermantels. Dieser Teil des Apparats war in ein wollenes Tuch eingewickelt und wurde auf einer konstanten, obgleich unbestimmten Temperatur mit Hilfe des Wasserstroms erhalten. Die Temperatur des Wassers in dem Mantel blieb in der für die Messung des Druckes hinreichenden Zeit innerhalb 0·02° konstant und schwankte innerhalb einer Stunde, in der für vier aufeinanderfolgende Beobachtungen erforderlichen Zeit selten um 0·1°. Der auf die Temperatur zurückführbare Fehler in $P_{100}$ (950 mm) ist somit auf 0·02 mm reduziert, und ist bedeutend geringer als der Beobachtungsfehler. An dieser Stelle möge auch erwähnt werden, dass, da die Temperatur des toten Raumes mit demselben Grade der Genauigkeit erhalten wurde, und da ein Fehler von 0·1° bei der Bestimmung derselben einen Unterschied von 0·002 mm in $P_{100}$ zur Folge hat, diese Fehlerquelle ebenfalls verschwindet.

Die Höhe der Säule, deren Temperatur zwischen 8 und 17° schwankte, wurde in jedem Falle auf die Höhe bei 10° reduziert.

Es leuchtet ein, dass, da die Manometerröhre und die gegenüberliegende Glasskala nicht parallel sind, und da der Raum zwischen beiden mit Wasser gefüllt ist, ein auf der Brechung beruhender Fehler eingeführt werden kann, der einen konstanten Einfluss auf den Wert von $P_0$ und $P_{100}$ haben wird. Wenn die Abweichung der Manometerröhre sich in ihrer gesamten Länge auf 2 mm beläuft, dann wird der Fehler in der Ablesung der Höhe der Skala annähernd 0·01 mm betragen.

Beobachteten wir die Höhe der Säule, wenn der Mantel Wasser enthielt, und liessen wir dann das Wasser rasch ausfliessen, so konnten wir jedoch keine Änderung in der Stellung des Meniskus beobachten. Weiterhin kann der auf Brechung beruhende Fehler vernachlässigt werden, da die Manometerröhre hinreichend gerade war, so dass der Fehler in $P_0$ und $P_{100}$ gleich war.

### 15. Die Messung des Gasdruckes im Thermometer.

Die Beobachtung wurde mit Hilfe eines Teleskops gemacht, das in einer Entfernung von 1 m aufgestellt wurde. Das Teleskop war mit einem Hilger-Okularmikrometer versehen, das eine in 100 Teile geteilte Schraube hatte, von der ein jeder Teil einer Bewegung des Fadenkreuzes um 0·005 oder um 0·007 mm auf der Skala entspricht. Jeder Meniskus wurde von hinten mit Hilfe einer elektrischen Glühlampe beleuchtet, die mit weissem Seidenpapier bedeckt war; Karten, welche hinter der Glasplatte $O$ aufgestellt waren, fingen das Licht in einer Höhe von 1 oder 2 mm über der Höhe des Quecksilbers ab (vergl. S. 391).

Als die Temperatur der Kugel und die der Säule konstant geworden war, wurde zuerst das Quecksilber in dem toten Raum mit Hilfe des Quecksilberreservoirs und des Glashahnes $n$ und schliesslich mit dem Quetschhahn $m$ eingestellt. Das Quecksilber wurde immer innerhalb ungefähr 0·1 mm bis an die Spitze gebracht. Nachdem das Gestell mit der Hand beklopft worden war und eine kurze Zeit zum Absitzen des Quecksilbers gewartet worden war, wurden die Ablesungen gemacht.

Das Fadenkreuz des Mikrometers wurde zunächst mit der Linie auf den nächsten Skalen über dem Meniskus und dann mit der Spitze des Meniskus selbst zur Koinzidenz gebracht, indem in beiden Stellungen Ablesungen gemacht wurden. Dem Instrument gegenüber wurde dann ein Licht gehalten, und die Höhe des Meniskus wurde bestimmt, indem mit dem Punkte zur Koinzidenz gebracht wurde, bei welchem die vertikale glänzende Linie, die durch die Reflexion des Lichtes an der gekrümmten Oberfläche der Quecksilbersäule entstand, endigte. Die Höhe des Quecksilbermeniskus wurde zur Berechnung der Korrektion benutzt, die wegen der Kapillarität nach Kohlrausch anzubringen ist. Ferner war für die Berechnung des Abstandes des Quecksilbers vom Punkte $e$ die Bestimmung der Lage desselben in Bezug auf die Lage der Skala notwendig und ebenso für die Berechnung des Volumens des toten Raumes mit Hilfe dieses Wertes. Sein Wert und der Wert eines Teilstriches der Mikrometerschraube in Einheiten der Teilung der Skala wurden getrennt gemessen.

Die Beobachtung des Druckes wurde stets abwechselnd durch jeden von uns gemacht; der andere beobachtete das in dem Wassermantel befindliche Thermometer und das Thermometer, das in der Höhe des horizontalen Teils der Röhre angebracht war. Die Stellung des untern Meniskus wurde abgelesen, dann die des obern und endlich wieder die des untern. Die Höhe des Quecksilbers in dem Apparat wurde gewöhnlich zwischen jedem Paar von Beobachtungen neu eingestellt.

### 16. Der Eispunkt.

Die Kugel wurde bis zum 40. Teilstrich des horizontalen Teiles der Röhre in eine umgekehrte Glasglocke eingestellt und zerstossenes Eis dicht um dieselbe gepackt. Die Glasglocke war bis nahe an den Rand des Gefässes mit destilliertem Wasser gefüllt. Von dem Eis wurden bei zwei Gelegenheiten Proben geschmolzen und die Flüssigkeit verdampft; in keinem Falle konnte mehr als eine kleine Spur von festem Rückstand gefunden werden. Ein Stück Holz mit einem Einschnitt für die Röhre des Thermometers wurde auf den Rand der Glocke gebracht, welche das Eis enthielt.

### 17. Der Kochpunkt.

Die Kugel des Thermometers wurde mit trockenem Dampf umspült mit Hilfe eines grossen doppelwandigen Hypsometers aus Kupfer von der gewöhnlichen Form. Die Röhre des Thermometers ging durch eine Öffnung in der kupfernen Wand des Hypsometers und der Verschluss wurde mit Hilfe einer kleinen Schnur von feuchtem Leinenstoff, die um die Röhre gewunden wurde, ziemlich dampfdicht gemacht. Für den Druckunterschied innerhalb und ausserhalb des Hypsometers war keine Korrektion nötig. Um den Apparat gegen Strahlung von dem erhitzten Gefässe zu schützen, wurde ein Stück Holz, das durch einen Wasserstrahl feucht gehalten wurde, als Schirm benutzt. Ein ähnliches Stück Holz mit einem Einschnitt für die Röhre wurde 1 cm über dem Ende des Hypsometers horizontal in einer Klammer gehalten, um den horizontalen Teil der Röhre zu schützen. Die Temperatur des kurzen Endes der Röhre zwischen dem Hypsometer und dem Schirm betrug gewöhnlich 96°, ein Unterschied, der gegen 100° hinreichend klein ist, so dass er nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Während eines jeden Versuchs wurde das Barometer immer dreimal abgelesen, am Anfang, am Ende und zwischen den beiden Beobachtungspaaren.

### 13. Berechnung der Resultate.

Zur Berechnung des Wertes des Druckkoeffizienten aus den Ergebnissen unserer Beobachtungen benutzten wir die gewöhnlichen Methoden. Zunächst wurden die Drucke $P_0$ und $P_{100}$ berechnet, welche das Gas bei der Temperatur des schmelzenden Eises, resp. bei der des gesättigten Wasserdampfes unter normalem Druck ausüben würde, wenn das Gas auf einen Raum beschränkt ist, welcher dem Volumen des Thermometers bei 0° entspricht. Der Druckkoeffizient wurde dann aus der Gleichung: $\alpha = (P_{100} - P_0) / 100\, P_{100}$ berechnet.

Bei der Berechnung von $P_0$ und $P_{100}$ muss man natürlich einen bestimmten Druckkoeffizienten annehmen, um die notwendige Korrektion für das in der Röhre und in dem toten Raum befindliche Gas anbringen zu können, und bei der Berechnung von $P_{100}$ zur Reduktion der Kugel auf 100°. Diese Korrektionen waren jedoch klein, und es werden keine erheblichen Fehler eingeführt, wenn man den Koeffizienten zu $^1/_{273}$ annimmt. Für die Berechnung von $P_0$ und $P_{100}$ wurden die folgenden Gleichungen benutzt:

$$P_0 = P \left\{ V_b + \frac{V_s . 273}{273 + T_s} + \frac{V_{ds} . 273}{273 + T_{ds}} \right\} \frac{1}{V},$$

$$P_{100} = P' \left\{ \frac{V_b' . 373}{273 + T} + \frac{V_s . 373}{273 + T_s'} + \frac{V_{ds} . 373}{273 + T_{ds}} \right\} \frac{1}{V}.$$

Es bedeuten darin:

$P$ = den beobachteten Druck beim Eispunkt,
$P_1$ = den beobachteten Druck beim Siedepunkt,
$T$ = die Temperatur des Dampfes, welche dem Barometerdruck entspricht,
$T_s$ und $T_s'$ = die Temperaturen der Röhre,
$T_{ds}$ und $T_{ds}'$ = die Temperatur des toten Raumes,
$V_b$ = das Volumen der Kugel beim Eispunkt,
$V_b'$ = das Volumen der Kugel beim Siedepunkt,
$V_s$ = das Volumen der Röhre,
$V_{ds}$ = das Volumen des toten Raumes,
$V$ = $(V_b + V_s + V_{ds})$ = das Gesamtvolumen des Thermometers bei 0°.

Die Methode, nach welcher die Temperatur, der Druck und das Volumen berechnet und korrigiert wurden, sind schon mitgeteilt worden.

### 19. Einzelheiten der Ergebnisse eines Versuchs.

Wie wir schon mitgeteilt haben, bestand jede Bestimmung des Eis- oder Kochpunktes aus vier unabhängigen Beobachtungen der Höhe und

Eispunkt, 24. Februar 1902.

| | I | | II | | III | | IV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm |
| Unterer Meniskus: Linie 9 bis zur Spitze | 67 67 68 | 0·469 | 73 73 70 | 0·504 | — | — | 69 | 0·483 |
| Unterer Meniskus: „ 9 bis zum Meniskus | 80 80 80 | 0·560 | 80 80 78 | 0·563 | 77 78 77 | 0·539 | 74 75 78 79 | 0·539 |
| Unterer Meniskus: Höhe des Meniskus | 177 178 | 1·25 | 180 180 | 1·26 | 181 181 184 | 1·27 | 185 180 | 1·27 |
| Oberer Meniskus: Linie 60 bis zum Meniskus | 102 102 | 0·714 | 98 99 | 0·689 | 100 100 | 0·700 | 99 99 | 0·693 |
| Oberer Meniskus: Höhe des Meniskus | 129 132 | 0·98 | 140 139 | 0·98 | 144 146 | 1·01 | 146 144 | 1·01 |
| Temperatur des toten Raumes | 8·78° | | 8·76° | | 8·64° | | 8·60° | |
| „ der Röhre | 19·1 | | 19·6 | | 19·6 | | 18·6 | |

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Linie 9 (untere Skala) bis Linie 60 (obere Skala) | 694·644 | 694·644 | 694·644 | 694·644 |
| △ Boden | + 0·560 | + 0·553 | + 0·539 | + 0·539 |
| △ Spitze | — 0·714 | — 0·689 | — 0·700 | — 0·693 |
| Temperaturkorrektion auf 10° | + 0·141 | + 0·143 | + 0·158 | + 0·162 |
| Korrektion für die Kapillarität | — 0·081 | — 0·084 | — 0·078 | — 0·078 |
| Druck in mm des Quecksilbers bei 10° | 694·550 | 694·567 | 694·563 | 694·574 |
| Volumen des toten Raumes | 0·3958 | 0·3959 | 0·3945 | 0·3945 |

| | |
|---|---|
| Mittlerer Druck | 694·564 mm |
| Mittleres Volumen des toten Raumes | 0·3950 ccm |
| Mittlere Temperatur des toten Raumes | 8·70° |
| Mittlere Temperatur der Röhre | 19·3° |
| $P_0$ | 694·458 |

Siedepunkt, 25. Februar 1902.

| | I | | II | | III | | IV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm | Mikrometer-Ablesungen | Mittel in mm |
| Unterer Meniskus { Linie 9 bis zum Meniskus | 78 79 79 | 0·553 | 78 79 79 | 0·553 | 80 78 79 | 0·553 | 78 79 77 | 0·546 |
| Unterer Meniskus { Höhe des Meniskus | 185 182 177 | 1·27 | 185 186 | 1·29 | 175 178 180 | 1·25 | 180 180 186 | 1·27 |
| | | 0·269 | | | | | | |
| Oberer Meniskus { Linie 31 bis zum Meniskus | 38 39 | | 36 39 | 0·262 | 39 39 | 0·273 | 35 35 35 | 0·247 |
| Oberer Meniskus { Höhe des Meniskus | 158 155 | 1·10 | 157 154 | 1·08 | 150 152 | 1·06 | 157 159 | 1·11 |
| Temperatur des toten Raumes | 8·38° | | 8·31° | | 8·31° | | 8·30° | |
| „ der Röhre *a* | 27·0 | | 27·1 | | 27·1 | | 27·0 | |
| „ der Röhre *b* | 92·5 | | 92·0 | | 92·0 | | 92·0 | |

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Linie 9 (untere Skala) bis Linie 31 (obere Skala) | 943·394 | 943·394 | 943·394 | 943·394 |
| △ Boden | + 0·553 | + 0·553 | + 0·553 | + 0·546 |
| △ Spitze | − 0·269 | − 0·262 | − 0·273 | − 0·246 |
| Temperaturkorrektion auf 10° | + 0·253 | + 0·265 | + 0·265 | + 0·266 |
| Korrektion für die Kapillarität | − 0·051 | − 0·063 | − 0·057 | − 0·051 |
| Korrigierter Druck auf 10° | 943·880 | 943·887 | 943·882 | 943·910 |
| Volumen des toten Raumes | 0·3944 | 0·3944 | 0·3944 | 0·3940 |
| Beobachtete Höhe des Barometers | I. 754·11 mm | II. 754·06 mm | III. 754·06 mm | |
| Temperatur des Barometers | 16·8° | 17·1° | 17·8° | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mittlerer Druck | 943·889 mm | Mittleres Volumen des toten Raumes | 0·3943 |
| Volumen der Kugel | 94·4776 ccm | Mittlere Temperatur des toten Raumes | 8·33° |
| Mittlerer Barometerdruck | 752·11 | Mittlere Temperatur der Röhre *a* 27·0°, *b* 92° | |
| Temperatur der Röhre | 99·709 | $P_{100}$ | 948·824 |

## 20. Der Druckkoeffizient von Wasserstoff.

Serie I und II bei anfänglichen Drucken von ungefähr 700 mm
„ III „ „ „ „ „ 500 „
„ IV „ „ „ „ „ 350 „
„ V „ „ „ „ „ 700 „

„ IV „ „ „ „ „ 350 „
„ V „ „ „ „ „ 700 „

I. Wasserstoff.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | | | | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24. Febr. | 694·550 | ·567 | ·563 | ·574 | 694·564 | 0·3949 | 8·70° | 19·3° | 694·458 |
| 25. „ | 694·524 | ·542 | ·563 | ·581 | 694·552 | 0·3950 | 7·74 | 20·0 | 694·452 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | | | | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre $a$ | Mittlere Temperatur der Röhre $b$ | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24. Febr. | 943·755 | ·731 | ·765 | ·773 | 943·756 | 0·3949 | 8·17° | 26·3° | 94° | 751·18 | 99·675° | 948·789 |
| 25. „ | 943·880 | ·887 | ·882 | ·910 | 943·889 | 0·3944 | 8·33 | 27·0 | 92 | 752·11 | 99·709 | 948·824 |
| 26. „ | 943·640 | ·674 | ·662 | ·671 | 943·665 | 0·3948 | 8·54 | 26·3 | 94 | 749·96 | 99·630 | 948·809 |

Mittel $P_0 = 694·455$ Mittel $P_{100} = 948·807$ $\alpha = 0·003\,662\,61$.

II. Wasserstoff.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | | | | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26. Febr. | 696·178 | ·186 | ·200 | ·225 | 696·198 | 0·3956 | 8·14° | 19·2° | 696·103 |
| 27. „ | 696·176 | ·216 | ·207 | ·183 | 696·196 | 0·3958 | 8·37 | 17·7 | 696·102 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | | | | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre $a$ | Mittlere Temperatur der Röhre $b$ | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 27. Febr. | 945·157 | ·193 | ·151 | ·156 | 945·160 | 0·3975 | 8·15° | 26·1° | 87° | 742·37 | 99·346° | 951·059 |
| 28. „ | 945·687 | ·716 | ·713 | ·736 | 945·713 | 0·3959 | 9·03 | 21·5 | 93 | 748·24 | 99·565 | 951·044 |

Mittel $P_0 = 696·103$ Mittel $P_{100} = 951·052$ $\alpha = 0·003\,662\,52$.

Bei diesen Versuchen wurde das kurze Stück ($b$) der Röhre ausserhalb des Hypsometers besonders beobachtet. Es wird jedoch kein Fehler eingeführt, wenn man die Temperatur desselben zu 100° annimmt. Zwischen der ersten und zweiten Serie wurde das Thermometer vollkommen evakuiert und von neuem mit Wasserstoff beschickt.

III. Wasserstoff.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4. März | 520·384 ·411 ·406 ·430 | 520·408 | 0·3950 | 9·94° | 16·4° | 520·326 |
| 5. „ | 520·388 ·403 ·381 ·380 | 520·388 | 0·3952 | 9·53 | 15·3 | 520·311 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre $a$ | Mittlere Temperatur der Röhre $b$ | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 März | 707·808 ·794 ·783 ·794 | 707·795 | 0·3965 | 9·06° | 25·0° | 92° | 761·27 | 100·046° | 710·897 |
| 4. „ | 707·831 ·832 ·837 ·839 | 707·835 | 0·3966 | 9·46 | 25·2 | 68 | 761·71 | 100·062 | 710·882 |
| 5. „ | 707·914 ·915 ·907 ·896 | 707·908 | 0·3954 | 9·42 | 24·7 | 85 | 762·41 | 100·087 | 710·907 |

Mittel $P_0 = 520·319$ Mittel $P_{100} = 710·895$ $\alpha = 0·00366268$.

IV. Wasserstoff.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6. März | 348·036 ·041 ·006 ·010 | 348·023 | 0·3952 | 9·55° | 18·7° | 347·968 |
| 11. „ | 348·056 ·054 ·060 ·070 | 348·060 | 0·3947 | 9·74 | 17·6 | 348·002 |
| 11. „ | 348·086 ·049 ·072 | 348·069 | 0·3949 | 9·17 | 19·0 | 348·009 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre $a$ | Mittlere Temperatur der Röhre $b$ | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6. März | 473·403 ·417 ·404 ·397 | 473·405 | 0·3950 | 9·65° | 27·0° | 86° | 761·59° | 100·057° | 475·428 |
| 7. „ | 473·294 ·295 ·286 ·288 | 473·291 | 0·3946 | 9·59 | 29·0 | 68 | 759·05 | 99·964 | 475·439 |
| 10. „ | 473·342 ·333 ·334 ·331 | 473·335 | 0·3944 | 9·49 | 23·2 | 91 | 760·14 | 100·004 | 475·436 |

Mittel $P_0 = 347·993$ Mittel $P_{100} = 475·434$ $\alpha = 0·00366133$.

Mittel $P_0 = 347{\cdot}993$ Mittel $P_{100} = 475{\cdot}134$ $\alpha = 0{\cdot}00366135$.

V. Vor der Messung des Druckkoeffizienten vom Helium wurde, da seit der Messung des Druckkoeffizienten vom Wasserstoff eine erhebliche Zeit verflossen war, das Thermometer von neuem mit Wasserstoff beschickt und eine Eis- und Siedepunktsbestimmung ausgeführt.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8. Mai | 706·604 ·622 ·649 ·623 | 706·663 | 0·3970 | 11·14° | 14·4° | 706·528 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7. Mai | 961·504 ·516 ·435 ·427 | 961·431 | 0·3986 | 11·26° | 21·3° | 765·18° | 100·189° | 965·281 |

Mittel $P_0 = 706{\cdot}528$ Mittel $P_{100} = 965{\cdot}291$ $\alpha = 0{\cdot}00366246$.

Da dieser Wert des Koeffizienten nur aus je einer Beobachtung des Eis- und Siedepunktes abgeleitet ist, so kann derselbe nur als Bestätigung unserer frühern Bestimmungen und als Beweis dafür angesehen werden, dass unser Apparat noch in vollkommener Ordnung war.

## 21. Der Druckkoeffizient von Helium.

Serie I und II bei anfänglichen Drucken von ungefähr 700 mm
„ III „ IV „ „ „ „ „ „ 500 „

I. Helium. (Über die Herstellung des Gases Teil III, Seite 452.)

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 29. Mai | 690·385 ·346 ·398 ·376 | 690·376 | 0·3976 | 15·11° | 17·6° | 690·232 |
| 30. „ | 690·391 ·385 ·377 ·391 | 690·386 | 0·3950 | 15·48 | 18·7 | 690·238 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29. Mai | 938·548 ·507 ·524 ·509 | 938·522 | 0·3996 | 15·13° | 22·8° | 755·54 | 99·863° | 943·044 |
| 30. „ | 938·174 ·154 ·164 ·133 | 938·154 | 0·3964 | 15·40 | 22·0 | 751·86 | 99·700 | 943·044 |
| 31. „ | 938·208 ·200 ·220 ·196 | 938·206 | 0·3987 | 15·33 | 24·1 | 753·21 | 99·750 | 942·992 |

Mittel $P_0$ = 690·235 Mittel $P_{100}$ = 943·027 $\alpha$ = 0·00366241.

II. Helium. (Eine geringe Gasmenge wurde zwischen dem Versuch I und II aus der Kugel entfernt.)

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2. Juni | 671·582 ·559 ·589 ·565 | 671·574 | 0·3977 | 15·98° | 19·1° | 671·422 |
| 3. „ | 671·580 ·563 ·587 ·566 | 671·574 | 0·3957 | 16·10 | 19·2 | 671·408 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2. Juni | 913·602 ·588 ·573 ·601 | 913·591 | 0·3974 | 15·94° | 20·8° | 763·22 | 100·118° | 917·352 |
| 3. „ | 913·511 ·510 ·511 ·503 | 913·509 | 0·3953 | 16·10 | 22·2 | 762·41 | 100·089 | 917·322 |
| 4. „ | 913·428 ·476 ·485 ·515 | 913·476 | 0·3977 | 16·49 | 22·5 | 761·96 | 100·072 | 917·328 |

Mittel $P_0$ = 671·415 Mittel $P_{100}$ = 917·334 $\alpha$ = 0·00366270.

Mittel $P_0$ = 671·415 Mittel $P_{100}$ = 917·334 $\alpha$ = 0·003 662 70.

(III.) Helium bei niedrigerm Druck.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. Juni | 523·108 ·098 ·117 ·118 | 523·108 | 0·3964 | 16·15° | 17·85° | 522·984 |
| 6. „ | 523·081 ·098 ·111 ·119 | 523·108 | 0·3962 | 16·02 | 18·6 | 522·984 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. Juni | 711·598 ·581 ·595 ·611 | 711·599 | 0·3967 | 17·43° | 24·1° | 761·96 | 100·072° | 714·576 |
| 6. „ | 711·244 ·242 ·234 ·231 | 711·238 | 0·3969 | 16·09 | 23·5 | 757·73 | 99·917 | 714·529 |
| 7. „ | 710·632 ·602 ·620 ·581 | 710·594 | 0·3947 | 15·62 | 22·8 | 747·76 | 99·548 | 714·577 |

Mittel $P_0$ = 522·984 Mittel $P_{100}$ = 714·560 $\alpha$ = 0·003 663 13.

IV.

Eispunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumss | Mittlere Temperatur der Röhre | $P_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. Juni | 523·120 ·122 ·116 | 523·119 | 0·3957 | 13·40° | 15·1° | 523·016 |
| 17. „ | 523·147 ·130 ·129 ·121 | 523·132 | 0·3939 | 13·40 | 15·2 | 523·020 |

Siedepunkt.

| Datum | Beobachteter Druck, korr. | Mittlerer Druck | Mittleres Volumen des toten Raumes | Mittlere Temperatur des toten Raumes | Mittlere Temperatur der Röhre | Barometrischer Druck | Temperatur der Röhre | $P_{100}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16. Juni | 710·987 ·967 ·973 ·985 | 710·978 | 0·3929 | 13·48° | 20·5° | 753·46 | 99·759° | 714·568 |
| 17. „ | 711·436 ·423 ·453 ·438 | 711·438 | 0·3940 | 13·38 | 19·7 | 760·12 | 100·005 | 714·583 |

Mittel $P_0$ = 523·018 Mittel $P_{100}$ = 714·576 $\alpha$ = 0·003 662 55.

Temperatur der Barometersäule, der Temperatur der Röhre u. s. w. Die Beobachtungen wurden abwechselnd von jedem von uns gemacht. Bei der Bestimmung des Kochpunktes wurde das Barometer ebenfalls dreimal abgelesen, zu Anfang, am Ende und in der Mitte einer jeden Versuchsreihe, und die Temperatur der Kugel wurde aus dem mittlern korrigierten Druck berechnet. Es ist nutzlos, sämtliche Messungen, die mit jedem Versuch verbunden waren, anzugeben; um jedoch eine Vorstellung von der Genauigkeit der Beobachtungen zu geben, teilen wir alle Einzelheiten einer vollständigen Beobachtungsreihe mit.

### 22. Genauigkeit der Resultate.

Bei der Beschreibung der Konstruktion des Apparats und der Art und Weise, auf welche die Versuche ausgeführt wurden, wurde schon auf die möglichen Fehler hingewiesen, und ihre Einflüsse auf die Genauigkeit des Schlussresultates wurden hervorgehoben. Man wird bemerkt haben, dass die Beobachtungsfehler mit Ausnahme der Fehler in der Ablesung des Barometers und in der Temperatur des Dampfes in dem Hypsometer $P_0$ und $P_{100}$ fast gleichmässig beeinflussen und daher einen kleinen Einfluss auf den Wert des Koeffizienten haben. Weiterhin ist der Einfluss eines Fehlers von 0·1 mm in der Barometerablesung auf den Wert des Druckkoeffizienten geringer als fünf Einheiten in der sechsten Ziffer, da dieser Betrag den Wert von $P_{100}$ (950 mm) nur um 0·003 mm ändert.

Bei der Messung des Druckes waren die Fehler in der Skala, wie wir schon erwähnt haben, sicherlich kleiner als 0·01 mm. Einem Fehler in dem Unterschied $P_{100} - P_0$ von dieser Grösse würde ein Fehler von einer Einheit in der fünften Ziffer entsprechen. Der tatsächliche äusserste Unterschied zwischen den Werten von $P_{100}$ in einer Reihe von drei Beobachtungen, woraus in der Regel jede Serie besteht, beläuft sich gewöhnlich auf 0·02 — 0·03 mm; aber diese Unterschiede scheinen unparteiisch zu sein und beeinflussen das Endresultat nicht in der einen oder in der andern Richtung. Der Wert der Temperaturkorrektion verschwindet praktisch, denn, wie wir auseinandergesetzt haben, konnte die Temperatur der Säule auf 0·02° bestimmt werden, und bei aufeinander folgenden Bestimmungen von $P_0$ und $P_{100}$ war die Temperatur praktisch identisch. Hinsichtlich der Korrektion wegen der Kapillarität, welche die Höhe des Meniskus betrifft, hegten wir zunächst Zweifel, aber da die Höhe des Meniskus bei verschiedenen Beobachtungen um 0·04 mm schwankte, und da durch die Anbringung der Korrektion an den beobachteten Drucken übereinstimmende Werte erhalten wurden, kamen wir zu dem Entschluss, dass dieselbe berechtigt ist.

Die Fehler in der Messung des Volumens und der Temperatur des toten Raumes sind klein. Ihr Einfluss auf den Wert des Koeffizienten ist schon hinreichend erörtert worden.

### 23. Die schliesslichen Werte für die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium.

Wie die Tabellen in den Abschnitten 20 und 21 zeigen, haben wir zwei Bestimmungsreihen des Druckkoeffizienten sowohl für Wasserstoff wie für Helium bei dem anfänglichen Drucke von 700 mm gemacht. Die Resultate sind die folgenden:

| Gas | Beobachteter Wert des Koeffizienten, $\alpha$ | | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 0·00366261 | 0·00366252 | 0·00366255 |
| Helium | 0·00366241 | 0·00366270 | 0·00366255 |

Wie die Tabellen erkennen lassen, ist jeder beobachtete Wert auf acht Messungen, die des Gasdruckes, der Temperatur des toten Raumes u. s. w. basiert, wenn die Kugel des Thermometers in Eis tauchte, und auf zwölf entsprechende Messungen, wenn die Kugel mit Dampf umspült war. Die Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen ist zufriedenstellend.

Wie am Anfang dieser Abhandlung auseinandergesetzt wurde, haben Chappuis und Onnes die besten Bestimmungen für den Druckkoeffizienten des Wasserstoffs ausgeführt. Chappuis' Arbeit ist zu finden in den „Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures" vol. 6 (1888) und in den folgenden Bänden; ein Bericht über seine Arbeit ist ebenfalls zu finden in den „Rapports du Congrès International de Physique" (Paris 1901). Die Resultate, die er im Jahre 1887 mit seinem grossen Thermometer, welches eine Platin-Iridiumkugel von nahezu einem Liter Inhalt hat, bei einem anfänglichen Druck von 1000 mm Quecksilber, erhielt, sind die folgenden:

| Wert des Koeffizienten | Mittelwert |
|---|---|
| 0·00366271 | |
| 0·00366248 | |
| 0·00366225 | |
| 0·00366231 | 0·00366254 |
| 0·00366256 | |
| 0·00366270 | |
| 0·00366269 | |

Der Mittelwert von vier Bestimmungen, die 1899 mit demselben Thermometer ausgeführt wurden, war 0·00366296, und von fünf 1895 mit einer Kugel aus „verre dur" ausgeführten Bestimmungen 0·00366217. Der Mittelwert von den sieben Bestimmungen aus dem Jahre 1887 wird

jedoch als der wahrscheinliche Wert des Koeffizienten angesehen, welcher die Basis für die Bestimmungen der sogenannten Normaltemperaturskala bildet.

Die drei Bestimmungen des Koeffizienten von Onnes[1]) sind die folgenden: 0·0036628, 0·0036624, 0·0036628.

Wie bei Chappuis' Versuchen betrug der anfängliche Druck in dem Thermometer ungefähr 1000 mm Quecksilber.

Obgleich der höchste anfängliche Druck, bei welchem unsere Messungen ausgeführt wurden, 700 mm betrug, so ist, wie wir jetzt zeigen werden, kein Grund für die Annahme vorhanden, dass der Koeffizient mit dem Druck sich verändert, und die Übereinstimmung unserer Resultate mit denen von Chappuis kann als eine Bestätigung der erstern angesehen werden. Die kombinierten Resultate sind wahrscheinlich bis auf die fünfte Ziffer genau.

### 24. Die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium bei niedrigern anfänglichen Drucken.

Obgleich die Genauigkeit der Bestimmungen der Druckkoeffizienten bei niedrigern Drucken den anfänglichen Drucken proportional vermindert ist, zeigen die Resultate, die wir erhalten haben, dennoch, dass der Druckkoeffizient für die beiden Gase praktisch unabhängig vom Drucke ist. Der für Wasserstoff gefundene Wert bei einem anfänglichen Druck von 500 mm ist 0·0036627, und für Helium 0·0036625 und 0·0036631; würde der Koeffizient bei dem Druck Null den Grenzwert 0·003660 erreichen, so müsste der Wert bei 500 mm 0·0036612 sein.

Die Bestimmung des Druckkoeffizienten für Wasserstoff bei einem anfänglichen Drucke von 350 mm ist praktisch wertlos; es wurde nur eine Beobachtungsreihe gemacht, und wir fanden, dass unsere Methode nicht hinreichend genau war, um den Koeffizienten bei einem so niedrigen Druck zu bestimmen.

### 25. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Chappuis hat für die Druckkoeffizienten des Stickstoffs bei verschiedenen Drucken die folgenden Resultate gefunden:

| Anfänglicher Druck in mm | Koeffizient |
|---|---|
| 1000 | 0·00367445 |
| 793·5 | 0·0036718 |
| 530·8 | 0·0036683 |

[1]) Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden, Nr. 60.

Trägt man die Werte des Koeffizienten gegen den anfänglichen Druck auf, so ergibt sich durch lineare Extrapolation, dass der dem anfänglichen Druck Null entsprechende Koeffizient zwischen den Werten 0·003662 und 0·003663 liegt.

Wie Daniel Berthelot[1]) dargelegt hat, sind die spezifischen Volume der gewöhnlichen Gase bei dem Drucke Null, welche man aus ihren Dichten unter normalen Bedingungen berechnet, und die Änderung von „$p.v$" mit dem Drucke gleich. Ihre Dichten unter denselben Bedingungen sind ihren chemischen Atomgewichten proportional. Ist dieses der Fall, dann sollten sie sich beim Drucke Null wie vollkommene Gase verhalten, und die Skala auf einem mit irgend einem Gase bei sehr niedrigem Drucke gefüllten Thermometer sollte mit der absoluten Temperaturskala zusammenfallen.

Wenn unsere Schlussfolgerung richtig ist, dass der Koeffizient für Wasserstoff und Helium den Wert 0·00366255 hat, und wenn derselbe von dem Druck unterhalb 1000 mm Quecksilber unabhängig ist, so ist es wahrscheinlich, dass der Schmelzpunkt des Eises auf der absoluten Skala nicht sehr weit von 273·03° liegt. Ehe wir jedoch die Gleichungen von Rose-Innes (loc. cit. Seite 386) auf die Untersuchung des Problems anwenden können, wird es notwendig sein, eine vollständige Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften dieser Gase zu erlangen.

[1]) Compt. rend. 1898.

# Über Temperaturmessung.

## Teil II:

## Über die Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunkts nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen.

Von

**Morris W. Travers, George Senter** und **Adrien Jaquerod.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Einleitung. — 2. Frühere Messungen des Dampfdruckes des flüssigen Sauerstoffs. — 3. Die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium zwischen 0 und 100°. — 4. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases zwischen 16° und 190°. — 5. Versuchsanordnung. — 6. Das grosse Thermometer mit konstantem Volumen. — 7. Die kleinern Thermometer mit konstantem Volumen. — 8. Kalibrierung der Thermometer. — 9. Berechnung der Ergebnisse. — 10. Die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen. — 11. Die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff nach der Heliumskala mit konstantem Volumen. — 12. Verwertung der Resultate. — 13. Tabelle der Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff. — 14. Diskussion der Resultate. — 15 Die wahrscheinliche Genauigkeit der Resultate.

### 1. Einleitung.

Nachdem wir die Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium zwischen dem Schmelzpunkte des Eises und dem Siedepunkte des Wassers bestimmt und damit die fundamentalen Intervalle unserer Thermometerskalen ermittelt hatten, gingen wir dazu über, unsere Resultate zur Bestimmung des Siedepunktes und der Dampfdruckkurve von flüssigem Sauerstoff anzuwenden. Bei diesen Versuchen haben wir drei verschiedene Thermometer benutzt; der Ausdehnungskoeffizient des Glases bei niedrigen Temperaturen ist besonders bestimmt worden. Bei der Herstellung der verschiedenen Proben von Wasserstoff und Helium sind alle Vorsichtsmassregeln beachtet worden, und die auf Unreinheiten des Sauerstoffs und die auf Überhitzungserscheinungen der Flüssigkeit beruhenden Fehler sind, wie wir glauben, eliminiert worden. Der folgende Bericht enthält alle Einzelheiten unserer experimentellen Methode und der Resultate.

### 2. Frühere Messungen des Dampfdrucks von flüssigem Sauerstoff.

Die erste Messung, der einige Bedeutung beigemessen werden kann, ist diejenige von Wroblewski im Jahre 1888[1]). Die Temperatur des

[1]) Wiener Berichte **97**, Abt. 2A, 1321.

Siedepunkts von Sauerstoff wurde nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen definiert, aber in der Abhandlung, welche betitelt ist: „Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs", sind keine Einzelheiten angegeben, und sie wurde nach dem Tode des Verfassers veröffentlicht. Die von ihm angegebene Zahl ist 182·4°.

Olszewski scheint den Siedepunkt bei verschiedenen Gelegenheiten gemessen zu haben. Im Jahre 1896 veröffentlichte er in der „Nature" (**54**, 377) einen Bericht über einen von ihm ausgeführten Vergleich der Wasserstoff- und Heliumthermometer bei Temperaturen, die Dampfdrucken unterhalb 741 mm Quecksilber entsprechen. Durch Extrapolation ergibt sich die Temperatur des Siedepunkts nach beiden Thermometern zu wahrscheinlich — 182·36°. In seiner Abhandlung über die Verflüssigung von Gasen[1]) gibt er — 181·4° als Siedepunkt an.

Estreicher[2]) hat auch eine grosse Anzahl von Messungen gemacht. Er machte bei der 744·8 mm entsprechenden Temperatur 25 Beobachtungen und gibt — 182·56° als Mittelwert an. Der durch Extrapolation ermittelte Siedepunkt ist — 182·4° ($\Delta T$ beträgt 0·0122° für 1 mm). Estreicher arbeitete in Olszewskis Laboratorium und benutzte dasselbe Instrument wie der letztere.

Wroblewski[3]) gibt den Siedepunkt des Sauerstoffs zu — 182·446° an, indem er als Ausdehnungskoeffizient für den Wasserstoff 0·00366 benutzt.

Holborn und Wien[4]) verglichen das Wasserstoff- und Luftthermometer bei der Temperatur der flüssigen Luft und fanden, dass die Ablesungen um 0·65° niedriger waren, als die des Wasserstoffthermometers. Später eichte Holborn[5]) ein Platinwiderstandsthermometer mit Hilfe eines Luftthermometers, und damit bestimmte er den Siedepunkt von reinem Sauerstoff. Die auf die Wasserstoffskala für konstantes Volumen bezogene Temperatur ist — 182·7°. Alle Einzelheiten der Arbeit, welche in der Physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg ausgeführt wurden, sind in der Abhandlung mitgeteilt.

Ladenburg und Krugel[6]) fanden für die einem Drucke von 745 mm entsprechende Temperatur — 182·2° (Siedepunkt — 182·5°). Die Messung wurde mit Hilfe einer thermoelektrischen Säule gemacht, die bei der Temperatur der flüssigen Luft geeicht worden war. Letztere wurde zu — 191·25° angenommen.

[1]) Phil. Mag. **39**, 188 (1895). [3]) Phil. Mag. (5) **40**, 454.
[3]) Wiener Akademie 1888. [4]) Wied. Ann. **59**, 213 (1896).
[5]) Drudes Ann. (4) **6**, 242 (1901).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1818 (1900); **33**, 637 (1901).

Dewar[1]) erhielt, als er Thermometer mit konstantem Volumen, die mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt waren, benutzte, die folgenden Werte. Die Zahlen in der dritten Kolumne der folgenden Tabelle sind mit Hilfe des mittlern Wertes von $dp/dt$ berechnet.

Wasserstoffthermometer.

| Druck | Temperatur | Siedepunkt, berechnet |
|---|---|---|
| 760·6 | — 182·20° | — 182·21° |
| 764·4 | — 182·67 | — 182·72 |
| 759·5 | — 181·62 | — 181·52 |

Der Ausdehnungskoeffizient wurde zu 0·0036625 angenommen. Indem er für Sauerstoff denselben Koeffizienten annahm, was nicht gerechtfertigt zu sein scheint, erhielt er folgende Resultate:

Sauerstoffthermometer.

| Druck | Temperatur | Siedepunkt, berechnet |
|---|---|---|
| 772·5 | — 182·29° | — 182·43° |
| 756·0 | — 183·46 | — 183·42 |
| 753·5 | — 182·95 | — 182·90 |

Baly[2]) mass die Dampfdrucke von Sauerstoff unter Zugrundelegung der Wasserstoffskala mit konstantem Druck, wobei er ein Callendarthermometer benutzte. Die Resultate scheinen mit einem konstanten Fehler behaftet zu sein; sie werden an anderer Stelle besprochen werden.

Soweit sich nach den Abhandlungen urteilen lässt, kann den Versuchen von Holborn und Wien wahrscheinlich das grösste Gewicht beigelegt werden. Zwar stimmen die Resultate von Wroblewski, Olszewski und Estreicher nahe überein, aber keiner von diesen Experimentatoren hat hinreichende Daten für eine kritische Beurteilung angegeben.

Bei allen Messungen, auf die wir Bezug genommen haben, wurde der Siedepunkt oder der Dampfdruck von Sauerstoff gemessen, indem das Thermometer in die Flüssigkeit eingetaucht und der Druck gemessen wurde, bei welchem die Flüssigkeit siedete. Estreicher und Olszewski massen die Dampfdrucke bei niedrigen Temperaturen, indem sie den Vakuumbehälter, welcher die Flüssigkeit enthielt, mit einer Luftpumpe verbanden und die Flüssigkeit unter vermindertem Drucke sieden liessen.

Beim Arbeiten nach dieser Methode machen sich Schwierigkeiten nach zweierlei Richtungen geltend. In erster Linie ist es nicht leicht, eine hinreichende Menge von reinem Sauerstoff zu verflüssigen, und

[1]) Proc. Roy. Soc. **68**, 44 (1901).
[2]) Phil. Mag. **49**, 517 (1900).

zweitens besteht Gefahr, dass der flüssige Sauerstoff überhitzt wird und nicht gleichmässig siedet. Die Verunreinigung des Sauerstoffs wird höchst wahrscheinlich Luft sein, welche den Siedepunkt erniedrigt; andere Verunreinigungen werden jedoch eine gegenteilige Wirkung haben.

In allen Fällen scheint angenommen worden zu sein, dass der Ausdehnungskoeffizient des Glases über das ganze Temperaturgebiet konstant bleibt.

### 3. Der Druckkoeffizient von Wasserstoff und Helium zwischen 0 und $-100^0$.

Wie schon erwähnt worden ist, besteht kein merklicher Unterschied zwischen den Druckkoeffizienten der beiden Gase, welche mit grosser Annäherung zu 0·00366255 angenommen werden können. Der reziproke Wert dieser Zahlen ist 273·03, und obgleich nur ein Fehler von $0{\cdot}01^0$ eingeführt wird, wenn man die Temperatur des schmelzenden Eises nach der Skala der beiden Thermometer zu 273 annimmt, haben wir beim Berechnen unserer Resultate den wahren Koeffizienten benutzt.

### 4. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases zwischen 16 und $190^0$.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde in der folgenden Weise bestimmt. Die innere Röhre eines cylindrischen Vakuumbehälters, welche 30 mm weit und 1000 mm lang war, wurde auf kurze Strecken in der Nähe ihrer Enden graduiert. Der Vakuumbehälter wurde in einen Wassermantel eingeschlossen und gegenüber zwei Teleskopen von kleiner Brennweite, die mit Mikrometerablesungen versehen waren, vertikal aufgestellt. Die Fadenkreuze wurden erst zur Koinzidenz mit Marken an den beiden Enden des Vakuumbehälters gebracht. Der Behälter wurde dann mit flüssiger Luft gefüllt und die Entfernung, über welche die Marken auf dem Vakuumbehälter bewegt wurden, wurden beobachtet. Für den Volumenkoeffizienten ist der folgende Wert aus der linearen Zusammenziehung des Gases berechnet worden:

| | |
|---|---|
| Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° (durch Gewichtsthermometer) | 0·0000285 |
| „ „ 0° und −190° (aus der linearen Zusammenziehung) | 0·0000218 |

### 5. Versuchsanordnung.

Bei unsern Versuchen haben wir die zuletzt erwähnte Schwierigkeit überwunden, indem wir unser Thermometer mit einer Kugel, in welcher reiner Sauerstoff verflüssigt werden konnte, und welche mit einem Manometer verbunden war, in flüssige Luft oder Sauerstoff eintauchten, die in einem Vakuumgefäss enthalten waren. Die Flüssigkeit

in dem Vakuumgefäss konnte nach Erfordernis in stetigem Kochen erhalten werden, indem ein Strom von Luft oder Wasserstoff durchgeleitet wurde, und sie konnte auf konstanter Temperatur erhalten werden durch Einsetzen des Vakuumgefässes in ein anderes grösseres, welches auch flüssige Luft enthielt. Das Thermometer und das mit der Kugel, die reinen Sauerstoff enthielt, verbundene Manometer wurden zu gleicher Zeit von zwei Beobachtern abgelesen.

### 6. Das grosse Thermometer mit konstantem Volumen.

Das bei der Bestimmung des Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium zwischen 100 und 0° benutzte Thermometer ist in der vorhergehenden Abhandlung Teil I eingehend beschrieben worden.

Bei diesen Untersuchungen wurde dasselbe Instrument und drei andere von kleinern Dimensionen angewendet; das grosse Thermometer diente nämlich nur zur Bestimmung von vier Punkten der Dampfdruckkurve von flüssigem Sauerstoff nach der Wasserstoffskala als Kontrolle für die mit Hilfe der kleinern Instrumente ausgeführten Messungen. Es sei hier erinnert, dass die Quecksilbersäule und der tote Raum des grossen Instruments in einen Wassermantel eingeschlossen waren, und dass der Druck mit Hilfe einer Skala von besonderer Konstruktion bestimmt wurde, die die erste Oberfläche des Wassermantels bildete.

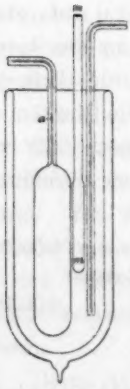


Fig. 1.

Fig. 2.

Bei diesen Messungen wurde die Kugel des Thermometers und ungefähr 20 mm der Röhre in eine Flüssigkeit eingetaucht, die hauptsächlich aus Sauerstoff bestand und in einem Vakuumgefäss, von ungefähr 450 ccm Inhalt, enthalten war, das seinerseits von einem grossen, ein wenig flüssige Luft enthaltenden Reservoir umgeben war. Neben dem Thermometer wurde, wie in Fig. 1 ersichtlich ist, eine Glasröhre *m*, in der reiner Sauerstoff, der durch Erhitzen von Kaliumpermanganat erhalten wurde, verflüssigt werden konnte, angebracht. Diese Röhre war mit der Pumpe verbunden, mit dem Apparat für die Entwicklung des Sauerstoffs und mit einem Manometer des in Fig. 2 dargestellten Typus. Während des Versuches wurde ein Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit in dem innern Vakuumgefäss gedrückt, um Überhitzung zu verhindern und die Flüssigkeit durchzurühren.

Bei der Berechnung der Resultate konnte angenommen werden, dass die ganze Röhre vom Ende der Kugel bis zum obern Niveau des Vakuumgefässes die Temperatur der Flüssigkeit hatte. Der nicht in die Flüssigkeit tauchende Teil war ungefähr nur 30 mm lang, und der dadurch verursachte Fehler würde erheblich kleiner als 0·01° gewesen sein. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers und der Temperatur der flüssigen Luft wurde zu 0·0000218 angenommen, welche Zahl wir durch besondere Versuche erhielten (Seite 419). Das Thermometer war nach der in dem zweiten Zusatz zum dritten Teil dieser Abhandlung beschriebenen Methode mit trockenem, reinem Wasserstoff gefüllt.

Der Gefrierpunkt des Wassers nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen wurde zu 273·03° angenommen; dies ist der reziproke Wert des Druckkoeffizienten 0·00366255.

Die für die Berechnung der Resultate benutzte Formel ist die folgende:

$$P_0\left\{\frac{V}{273{\cdot}03}+\frac{V_s}{273+T_s}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}}\right\}=$$

$$=P\left\{\frac{V(1-\alpha(273-T))}{T}+\frac{V_s}{273+T_s'}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}'}\right\},$$

in welcher:

$P_0$ den Druck des Gases bedeutet, wenn die Kugel mit schmelzendem Eis umgeben ist;

$P$ ist der Druck bei der zu messenden Temperatur,

$V$ ist das Volumen der Kugel zu $a$ (Fig. 1) bei 0°,

$V_{ds}$ ist das Volumen des toten Raumes und des in dem Wassermantel befindlichen Teiles der Röhre,

$V_s$ ist das Volumen des übrigen Teiles der Röhre,

$\alpha$ ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases,

$T$ ist die zu messende Temperatur,

$T_s\,T_s'$ und $T_{ds}\,T_{ds}'$ sind die respektiven Temperaturen der Röhre und des toten Raumes.

Die linke Seite der Gleichung ergibt den Wert der Konstante für das Thermometer.

Der Eispunkt.

| | |
|---|---|
| Volumen der Kugel bei 0° | = 94·2096 ccm |
| „ des toten Raumes | = 0·3904 |
| „ der Röhre | = 0·1031 |
| Druck des Gases reduziert auf 0° | = 987·00 mm |
| Temperatur des toten Raumes | = 11·29° |
| Temperatur der Röhre | = 17·4 ° |
| Konstante | = 342·235 |

Die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff.

Volumen der Kugel bei 86·5° absolut = 93·8336.

| Gasdruck im Thermometer reduziert auf 0° | Temperatur des toten Raumes | Temperatur der Röhre | Gasdruck des flüssigen Sauerstoffs in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefundene | aus der Kurve (Seite 320) |
| 315·17 | 11·1° | 17·1° | 514·5 mm | 85·63 (absolut) | 86·54 (absolut) |
| 315·26 | 11·1 | 17·1 | 516·0 | 86·66 | 86·56 |
| 315·40 | 11·1 | 17·1 | 518·5 | 86·70 | 86·61 |
| 315·59 | 11·1 | 17·1 | 519·5 | 86·75 | 86·64 |

Die Zahlen in der letzten Reihe wurden aus den geglätteten Resultaten der Messungen des Sauerstoffs erhalten, die mit den kleinen Thermometern gemacht wurden. Es scheint, dass ein konstanter Unterschied von 0·1° besteht.

Bei der Erörterung der Genauigkeit der Resultate muss notwendigerweise in erster Linie darauf hingewiesen werden, dass es ausserordentlich schwer ist, eine grosse Menge von Luft oder flüssigem Sauerstoff in stetigem Sieden zu erhalten; und aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, dass die mit den kleinen Thermometern erhaltenen Resultate die genauern sind. Bei der flüssigen Luft haben wir nicht nur mit der Schwierigkeit zu rechnen, welche aus der Überhitzung der Flüssigkeit erwächst, sondern ihre Temperatur steigt rasch, da die Flüssigkeit verdampft. Flüssiger Sauerstoff kann nicht leicht in grossen Mengen erhalten werden. Es ist besonders beschwerlich, ihn in stetiges Kochen zu bringen; tatsächlich kann er bis zu dem Betrage von einem ganzen Centigrad überhitzt werden.

Bei der Bestimmung des Eispunktes konnte der Druck ohne Schwierigkeit auf 0·02 mm genau gemessen werden, die Temperatur des toten Raumes auf 0·01°; wie in dem ersten Teil dieser Abhandlung auseinandergesetzt wurde, war die Genauigkeit dieser Messung von der Ordnung 1 : 20000. Die Fehler betrafen somit die Messung der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs. Bei diesem Teil des Versuches konnte der Druck nicht sicher auf 0·05 mm bestimmt werden, obgleich der Fehler sicher nie 0·1 mm überschritt, was 0·03° entspricht. Derartige Fehler müssen dem ungleichen Erwärmen der Thermometerkugel und der Kugel, die den flüssigen Sauerstoff enthält, zugeschrieben werden.

### 7. Die kleinern Thermometer mit konstantem Volumen.

Wie schon auseinandergesetzt wurde, können gegen den Gebrauch eines Thermometers mit einer grossen Kugel zur Messung von niedrigen Temperaturen wesentliche Einwände erhoben werden. Bei der Untersuchung aller Werte des Dampfdruckes von flüssigem Sauerstoff und

flüssigem Wasserstoff wurden drei Instrumente mit Kugeln, deren Kapazitäten 12, 26 und 27 ccm entsprechen, benutzt. Diese Instrumente (Fig. 3) unterschieden sich in keiner wesentlichen Einzelheit von dem schon oben beschriebenen Thermometer, aber, da es nicht notwendig war, den Druck mit einer grössern Genauigkeit als 0·1 mm zu bestimmen, war die Manometerröhre *g*, welche einen Durchmesser von 7 mm hatte, nicht mit einem Wassermantel umgeben, und der Abstand zwischen der Oberfläche des Quecksilbers in *g* und in dem toten Raum *d* wurde direkt an einer Glasskala *h*, die hinter dem Instrument angebracht war, mit Hilfe von zwei Teleskopen abgelesen. Die Ablesung wurde auf 0° reduziert. Die Temperatur des toten Raumes *d* und die Temperatur der Röhre bis *c* wurden mit Hilfe eines Thermometers, das dicht neben *d* gebracht wurde, gemessen. Die Temperatur der Manometersäule wurde als das Mittel zwischen der Temperatur des toten Raumes und der Temperatur eines in der Höhe des Quecksilbermeniskus in der Manometerröhre *g* angebrachten Thermometers angenommen.

Die Thermometerkugel *d*, welche bei den drei Thermometern eine Kapazität von 12, 26, resp. 27 ccm hatte, war in der in der Figur angegebenen Weise angeschmolzen, so dass zufällig in die Kugel gelangtes Quecksilber daraus durch einfaches Öffnen des Gashahnes *f* und durch Neigen des damit verbundenen Reservoirs wieder vollständig entfernt werden konnte.

Wenn eine Messung der Temperatur mit Hilfe eines Gasthermometers mit konstantem Volumen gemacht wurde, dann wurde angenommen, dass die Temperatur der Kugel *d* und des toten Raumes konstant sind; und wenn die letztere mit Hilfe eines daneben angebrachten Quecksilberthermometers gemessen wird, so kann die erstere aus den vom Gas ausgeübten Druck berechnet werden. Die Temperatur des vertikalen Teiles der Röhre *c* ist jedoch ungewiss, und sie wird in der Regel gleich dem Mittel aus den beiden äussern Temperaturen angenommen. Beim Messen sehr niedrigerer Temperaturen wird die Dichte des Gases in dem toten Raume so klein, dass seine Masse nahezu vernachlässigbar wird, während die Menge des Gases in der Röhre so hinreichend gross wird, dass es wichtig ist, seine Temperatur innerhalb einiger Grade zu messen, besonders, wenn, wie bei unsern Versuchen, es notwendig ist, ein kleines Thermometer anzuwenden.

Um die Temperatur dieses Teiles der Röhre zu messen, benutzten wir die in der folgenden Figur 3 angegebene Anordnung. Ein zweites Thermometer, welches dem schon beschriebenen ähnlich war, mit einer cylindrischen Kugel *a'*, von derselben Länge wie der Teil der Röhre *bc*

wurde dem Hauptthermometer gegenübergestellt. Aus den Ablesungen des Hilfsthermometers konnte, indem die Temperatur des toten Raumes und der Quecksilbersäule im Falle des Hauptthermometers als gleich angesehen wurde, die mittlere Temperatur der Röhre mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit berechnet werden. Diese Anordnung ist schon von andern Experimentatoren angewendet worden. Die Röhre

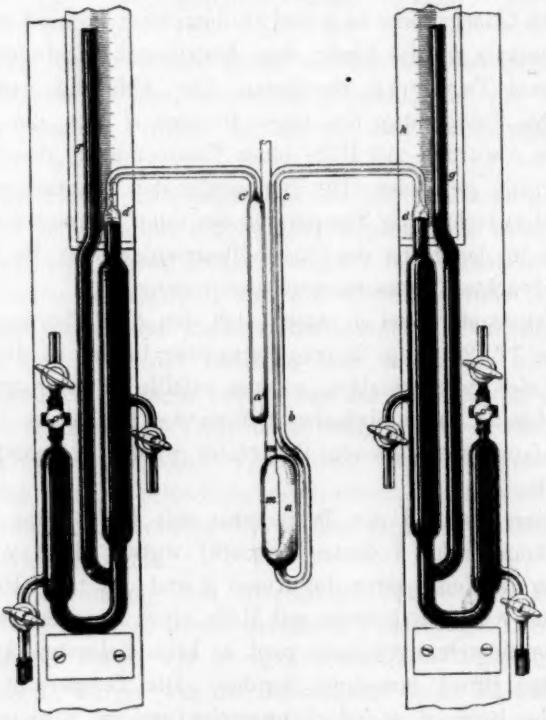


Fig. 3.

des Haupt- und Hilfsthermometers ging bei $c$ durch einen in der Figur nicht angedeuteten Gummistopfen. Eine Röhre $m\,m$, welche in eine Kugel in dem untern Ende auslief, war ebenfalls durch den Gummistopfen geführt und stand mit einem Manometer des in der Fig. 2 gezeigten Typus und mit einem Apparat zur Entwicklung von reinem Sauerstoff in Verbindung.

Das Volumen der Kugel und der Röhre bis zum Punkte $b$, der Röhre von $b$ bis $c$ und des übrigen Teiles der Kugel und des toten Raumes wurden in der in dem ersten Teil dieser Abhandlung beschriebenen Weise bestimmt. Wie in dem vorhergehenden Falle wurde die Röhre zwischen $b$ und $c$ in Millimeter geteilt.

### 8. Die Kalibrierung des Thermometers.

Kalibrierung der Röhre. — Ehe die Kugel an die Röhre angeschmolzen wurde, wurde das Volumen eines Teilstriches der Röhre bestimmt durch Einbringen eines Fadens Quecksilbers in dieselbe, der gemessen und darauf gewogen wurde.

Kalibrierung des toten Raumes. — Das Volumen des toten Raumes bis zum Nullpunkte *c* auf der Skala wurde nach der im ersten Teil dieser Abhandlung (Seite 394) beschriebenen Methode bestimmt. Ein Kapillarglashahn wurde an die Röhre angeschmolzen, welche die Verbindung mit dem untern Teil von *d* herstellte. Durch den Glashahn wurde mit Hilfe eines Gummischlauches und eines Quecksilberreservoirs Quecksilber eingedrückt, bis das Quecksilber die Spitze berührte. Dann wurde der Glashahn geschlossen, der Gummischlauch entfernt, das Quecksilber aus dem Apparat herausgelassen und gewogen. Darauf wurde der Gummischlauch wieder angebracht, und durch Heben des Reservoirs wurde der tote Raum und die Röhre bis zum Nullpunkte *c* auf der Skala mit dem Quecksilber angefüllt. Diese Menge des Quecksilbers wurde, wie vorher, gewogen.

Volumen der Kugeln.

| A. | B. I. | B. II. | C. I. | C. II. |
|---|---|---|---|---|
| Gewicht der Kugel, gefüllt mit Wasser bis zur Marke an der Röhre: | | | | |
| 47·5376 (10·2°) | 56·3542 (21·8°) | 56·3804 (15·6°) | 50·0494 (19·3°) | 50·0570 (17·8°) |
| Gewicht der Kugel, gefüllt mit Wasser bis zur Marke an der Röhre: | | | | |
| 35·3322 | 30·4265 | 30·4253 | 23·3048 | 23·3048 |
| Gewicht der Luft in der Kugel: | | | | |
| 0·0147 | 0·0380 | 0·0280 | 0·0289 | 0·0289 |
| Gewicht des Wassers in der Kugel: | | | | |
| 12·2183 | 25·9557 | 25·9959 | 26·7157 | 26·7233 |
| Volumen der Kugel: | | | | |
| 12·2217 (10·2°) | 26·0110 (21·8°) | 26·0075 (15·6°) | — | — |
| Volumen der Kugel bei 0° (Ausdehnungskoeffizient des Glases = 0·000028): | | | | |
| 12·218 | 25·9948 | 25·9959 | 26·7444 | 26·7455 |

Volumen der Röhren.

Kugel A.: 92·5 mm der Röhre, 0·2865 g Quecksilber; 1 mm = 0·00319 g.
103·0 „ „ „ 0·3300 g „ 1 „ = 0·00320 g.
1 „ „ „ 0·000232 ccm.
„ B.: 168·8 „ „ „ 0·65529 mm.
1 „ „ „ 0·000286 ccm.
„ C.: Die Röhre hatte den gleichen Durchmesser wie die der Kugel B.

Volumen des toten Raumes.

| | Quecksilber vom Gashahn bis zur Marke der Röhre | Quecksilber vom Gashahn bis zur Glasspitze | Quecksilber im toten Raum |
|---|---|---|---|
| Kugel A. | 30·6650 | 26·4225 | 4·2425 |
| | 30·6691 | 26·4225 | 4·2425 |
| | 30·6614 | 26·4225 | 4·2389 |

Mittleres Volumen des toten Raumes 0·313.

Kugel B. Das Volumen des toten Raumes bis zu der Marke an der Röhre war 0·312; es ist unnötig, weitere Details zu geben.

Kugel C. Das Volumen des toten Raumes war dasselbe wie in Kugel C.

Bei Berechnung der Resultate wurden die Thermometer als aus drei Teilen bestehend angesehen.

| | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Die Kugel und die Röhre bis zur Höhe des Bodens des Hilfsthermometers. Volume | ccm 12·216 | ccm 25·976 | ccm 26·714 |
| Der Teil der Röhre, welcher der Länge der Kugel des Hilfsthermometers entspricht. Volume | 0·035 | 0·044 | 0·044 |
| Der übrige Teil der Röhre und des toten Raumes. Volume | 0·280 | 0·287 | 0·287 |

Das Volumen des Hilfsthermometers.

Die Volumen der Kugel und des toten Raumes wurden nach den schon erwähnten Methoden bestimmt; die Einzelheiten können übergangen werden.

Volumen der Kugel bis zu $c$ (Fig. 3) 2·124 ccm
Volumen des toten Raumes und der Röhre 0·204 ccm.

### 9. Berechnung der Resultate.

Die Resultate wurden mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$P_0\left\{\frac{V+V_s}{273{\cdot}03}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}}\right\}=$$

$$=P\left\{\frac{V(1-\alpha(273-T))}{T}+\frac{V_s}{273+T_s}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}'}\right\},$$

wobei:

$P_0$ der Druck des Gases ist, wenn die Kugel und die Röhre in Eis getaucht sind;

$P$ ist der Druck des Gases, wenn die Kugel die zu messende Temperatur hat,

$V$ ist das Volumen der Kugel bei 0°,

$V_s$ ist das Volumen der Röhre von $b$ bis $c$,

$V_{ds}$ ist das Volumen des toten Raumes,

$\alpha$ ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases,

273·03 ist der Schmelzpunkt des Eises nach der Gasskala, der reziproke Wert des Druckkoeffizienten des Gases, mit welchem das Thermometer beschickt ist,

$T$ ist die gemessene Temperatur,
$T_{ds}$ und $T_{ds}'$ sind die Temperaturen des toten Raumes in Centigraden,
$T_s$ ist die Temperatur der Röhre, berechnet nach den Ablesungen des Hilfsthermometers.

Bei der Berechnung von $T_s$ wurde folgende Formel angewendet:

$$P_0\left\{\frac{V}{273}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}}\right\}=P\left\{\frac{V}{T_s}+\frac{V_{ds}}{273+T_{ds}'}\right\}.$$

Da während jeder Beobachtungsreihe der Eispunkt konstant blieb, konnte die linke Seite jeder Gleichung für jede Füllung des Thermometers durch eine Konstante ausgedrückt werden.

### 10. Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen.

(I.) März 1901. Thermometer $A$ (Kugel: 12 ccm).

Eispunkt des Thermometers.

| Gasdruck (korr.) | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|
| 844·65 mm | 15·30° | 38·7114 |

Die Konstante für das Hilfsthermometer wurde bei diesem Versuche bestimmt, indem der Druck gemessen wurde, wenn die Kugel und der tote Raum die gleiche Temperatur hatten.

| Gasdruck | Temperatur der Kugel und des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|
| 824·3 | 18° | 6·59 |

Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der $H$-Skala | Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der $H$-Skala | berechnet ° der $H$-Skala |
| 266·9 | 16·60 | 132 | 411·3 | 84·60 | 84·62 |
| 267·25 | 16·80 | 132 | 416·6 | 84·70 | 84·73 |
| 267·80 | 16·80 | 134 | 424·6 | 84·86 | 84·88 |
| 268·30 | 16·82 | 136 | 430·5 | 85·04 | 84·99 |
| 268·40 | 16·83 | 136 | 432·6 | 85·07 | 85·04 |
| 269·10 | 17·00 | 139 | 443·8 | 85·20 | 85·26 |

(II.) Thermometer A., von neuem mit Wasserstoff beschickt:

Eispunkt, 19. März 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 974·1 mm | 15·9° | 44·651 |
| Hilfsthermometer | 887·5 | 15·0 | 7·53 |

Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *H*-Skala | Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur gefunden ° der *H*-Skala | Temperatur berechnet ° der *H*-Skala |
|---|---|---|---|---|---|
| a. 20. März 1902: | | | | | |
| 323·0 | 16·6 | 140 | 664·2 | 88·79 | 88·84 |
| 323·5 | 16·6 | 142 | 668·9 | 88·93 | 88·92 |
| 325·2 | 16·8 | 149 | 703·6 | 89·39 | 89·38 |
| 325·5 | 16·8 | 152 | 708·3 | 89·48 | 89·44 |
| b. 21. März 1902: | | | | | |
| 293·95 | 16·6 | 136 | 252·1 | 80·78 | 80·77 |
| 294·45 | 16·7 | 141 | 258·4 | 80·91 | 80·95 |
| 294·85 | 16·8 | 146 | 260·3 | 81·02 | 81·03 |
| c. 24. März 1902: | | | | | |
| 303·7 | 12·9 | 119 | 356·7 | 83·44 | 83·46 |
| 304·0 | 13·1 | 121 | 359·4 | 83·52 | 83·52 |
| 304·4 | 13·3 | 125 | 364·7 | 83·63 | 83·64 |
| 309·3 | 14·1 | 158 | 427·2 | | |
| 309·45 | 14·2 | 159 | 429·4 | 85·01 | 84·98 |
| 309·7 | 14·3 | 159 | 432·5 | | |
| d. 25. März 1902 (morgens): | | | | | |
| 301·7 | 14·6 | | 330·1 | | |
| 301·1 | 14·6 | 143 | 324·9 | 82·75 | 82·75 |
| 301·2 | 14·7 | | 325·4 | | |
| e. 25. März 1902 (nachmittags): | | | | | |
| 309·7 | | | 434·5 | | |
| 309·9 | 13·4 | 121 | 438·4 | 85·18 | 85·19 |
| 310·15 | | | 445·4 | | |

Bei dieser Versuchsreihe war in die Kugel des Hilfsthermometers zufällig etwas Quecksilber gelangt, dessen Länge aus diesem Grunde etwas kürzer und dessen Kapazität etwas kleiner angenommen wurden.

(III.) Thermometer B. (Kugel 26 ccm) gefüllt mit Wasserstoff, 2. Juni.

Eispunkt des Thermometers.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 952·55 mm | 17·75° | 91·717 |
| Hilfsthermometer | 954·00 | 17·75 | 8·093 |

3. Juni 1902. Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *H*-Skala | Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur gefunden ° der *H*-Skala | Temperatur berechnet ° der *H*-Skala |
|---|---|---|---|---|---|
| 293·75 | 19·1 | 98 | 346·7 | 83·24 | 83·23 |

Dieses Resultat ist das Mittel von zwei sehr nahe übereinstimmenden Beobachtungen.

### 11. Die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff nach der Heliumskala mit konstantem Volumen.

(I.) Thermometer A (Kugel 12 ccm).

Durch das Helium, welches durch Erhitzen von Cleveït gewonnen worden war, wurden zur Reinigung nach Vermischen mit Sauerstoff elektrische Funken geschickt, und darauf wurde das Gas durch flüssigen Sauerstoff geleitet, der in einer Kugel verdichtet und auf 200° abgekühlt war.

Eispunkt des Thermometers.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 966·9 mm | 14·6° | 44·327 |

Das Hilfsthermometer war noch mit Wasserstoff gefüllt.

Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ° gefunden der *He*-Skala | ° berechnet der *He*-Skala |
| (a.) 13. März 1902: | | | | | |
| 324·5 | 18·2 | 199 | 764·0 | 90·36 | 90·25 |
| 326·45 | 18·3 | 208 | 655·5 | 89·22 | 89·22 |
| (b.) 17. März 1902: | | | | | |
| 322·9 | 17·8 | 165 | 677·5 | 89·10 | 89·12 |
| 323·2 | 17·8 | 169 | 682·1 | 89·18 | 89·18 |
| 323·5 | 18·0 | 176 | 686·7 | 89·27 | 89·25 |
| 323·6 | 18·0 | 180 | 688·2 | 89·29 | 89·28 |

(II.) Thermometer A:

Die Thermometer wurden mit Helium gefüllt, das zur Reinigung durch eine Spirale, die in flüssigen Wasserstoff von Siedetemperatur tauchte, geleitet wurde.

Eispunkt der Thermometer, 17. April und 25. März 1902.

| | | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 25. März | 976·94 mm | 18·9° | 44·769 |
| | 17. April | 976·42 | 15·5 | 44·756 |
| Hilfsthermometer | | 996 | 16 | 7·73 |

Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ° gefunden der *He*-Skala | ° berechnet der *He*-Skala |
| 324·75 | 20·0 | 175 | 675·5 | 89·10 | 89·09 |
| 324·75 | 20·4 | 167 | 677·0 | 88·96 | 89·13 |

(III.) Thermometer B. (Kugel 26 ccm).

Die Thermometer wurden mit Helium gefüllt, das zur Reinigung durch eine mittels flüssigen unter vermindertem Drucke siedenden Wasserstoffs auf 15·5° abgekühlte Spirale geleitet wurde (Anhang 3).

Eispunkt vom Thermometer, 4. Juni 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 939·95 mm | 17·35 | 99·503 |
| Hilfsthermometer | 954 | 17·3 | 8·093 |

Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der *He*-Skala | berechnet ° der *He*-Skala |
| 288·1 | 17·7 | 98 | 322·0 | 82·73 | 82·74 |
| 288·7 | 18·0 | 100 | 328·0 | 82·90 | 82·89 |

(IV). Thermometer C. (Kugel 26·7 ccm).

Das Helium war von demselben Vorrat wie das bei dem letzten Experiment benutzte.

Eispunkt vom Thermometer, 11. Juni 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 922·25 mm | 16·90° | 91·204 |

Das Hilfsthermometer wurde nicht von neuem beschickt.

Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdruck von flüssigem Sauerstoff in mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der *He*-Skala | berechnet ° der *He*-Skala |
| 307·70[1]) | 16·0 | 103 | 750·5 | 90·11 | 90·08 |
| 307·94[2]) | 16·5 | 105 | 755·5 | 90·18 | 90·15 |
| 305·00 | 17·1 | 98 | 692·0 | 89·32 | 89·32 |
| 300·45 | 17·1 | 98 | 600·5 | 87·99 | 88·02 |
| 291·95 | 17·0 | 89 | 449·0 | 85·47 | 85·46 |
| 301·05 | 17·0 | 97 | 608·5 | 88·17 | 88·15 |
| 292·30 | 16·8 | 78 | 456·0 | 85·58 | 85·58 |

Bei diesem Versuch wurde das Vakuumgefäss, welches die Thermometerkugel u. s. w. umgab, zu allererst mit nahezu reinem, flüssigem Sauerstoff gefüllt. Die Flüssigkeit wurde durch Durchleiten eines Stromes von gasförmigem Sauerstoff in stetigem Sieden erhalten. Um die nied-

[1]) Das Mittel von zwei Beobachtungen.

[2]) Das Mittel von vier Beobachtungen.

rigere Temperatur zu erhalten, wurde dem flüssigen Sauerstoff flüssige Luft zugesetzt. Zwischen den ersten und zweiten Ablesungen wurde das Manometer und die Kugel, welche den reinen Sauerstoff enthielt, ausgepumpt und wiederum gefüllt.

### 12. Verwertung der Resultate.

Die in der letzten Kolumne der voraufgehenden Tabellen angegebenen Zahlen bedeuten die Temperaturen, die den beobachteten Drucken entsprechen, die den auf Fig. 2 (S. 448) dargestellten geglätteten Dampfdruckkurven entnommen sind. Man wird bemerken, dass die direkt beobachteten Punkte in jedem Falle ganz in der Nähe der Kurve liegen, und dass der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Temperaturen selten zwei oder drei Hundertstelgrade überschreitet.

Die aus den direkt abgelesenen Dampfdrucken erhaltenen Resultate wurden nach der Methode von Ramsay und Young[1]) geglättet. Diese Methode besteht in der Berechnung der Verhältnisse der absoluten Temperaturen $T_a$, $T_b$, $T_a'$, $T_b'$, u. s. w. für jedes Paar von Substanzen $A$ und $B$, welche den Dampfdrucken $p$, $p'$ u. s. w. entsprechen und im Auftragen der Verhältnisse $T_a|T_b$, $T_a'|T_b'$, u. s. w. gegen die Temperatur $T_a$, $T_a'$ in ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Die so bestimmten Punkte liegen auf einer geraden Linie, mit deren Hilfe die zwischenliegende Temperatur, die irgend einem Drucke $p$ für die Substanz $B$ entspricht, berechnet werden kann, indem zunächst die Temperatur $T_a$ aufgesucht wird, welche diesem Dampfdruck für Substanz $A$ entspricht, indem dann der Wert des Verhältnisses $T_a|T_b$ bestimmt und der Wert von $T_a$ durch letztern dividiert wird. Beim Glätten unserer Resultate benutzten wir Wasser als zweite Substanz $A$.

Nach dieser Methode wurden zwei Serien von Verhältnissen erhalten, die den Temperaturen von flüssigem Sauerstoff nach der Wasserstoff- und Heliumskala entsprachen. Wurden die Resultate gegen die absoluten Temperaturen von Wasser aufgetragen, so wurden zwei parallele gerade Linien erhalten. Aus diesen Linien wurden die geglätteten Werte der Verhältnisse bestimmt, die den Temperaturen entsprachen, bei welchen der Dampfdruck von Wasser den in der folgenden Tabelle angegebenen Wert hat, und aus denselben wurde die entsprechende Temperatur von flüssigem Sauerstoff nach der Skala der beiden Thermometer berechnet.

---

[1]) Phil. Mag. **21**, 33; **22**, 37 (1886).

**13. Tabelle der Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff.**

| Drucke in mm Quecksilber | Temperaturen nach der Wasserstoffskala | Temperaturen nach der Heliumskala |
|---|---|---|
| 800 | 99·60 | 90·70° |
| 790 | 90·47 | 90·57 |
| 780 | 90·35 | 90·45 |
| 770 | 90·23 | 90·33 |
| 760 | 90·10 | 90·20 |
| 750 | 89·97 | 90·07 |
| 740 | 89·85 | 89·95 |
| 730 | 89·71 | 89·81 |
| 720 | 89·58 | 89·68 |
| 710 | 89·46 | 89·56 |
| 700 | 89·33 | 89·43 |
| 650 | 88·65 | 88·75 |
| 600 | 87·91 | 88·01 |
| 550 | 87·13 | 87·23 |
| 500 | 86·29 | 86·39 |
| 450 | 85·37 | 85·47 |
| 400 | 84·39 | 84·49 |
| 350 | 83·31 | 83·41 |
| 300 | 82·09 | 82·19 |
| 250 | 80·70 | 80·80 |
| 200 | 79·07 | 79·17 |
| 150 | 77·07 | 77·17 |

**14. Diskussion der Resultate.**

Trägt man die in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Resultate in ein Diagramm ein, so wird man bemerken, dass die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff, bezogen auf die beiden Thermometer, durch zwei Kurven ausgedrückt werden, und dass die jedem einzelnen Drucke entsprechende Temperatur nach der Heliumskala immer um 0·1° höher ist, als nach der Wasserstoffskala. Wie wir später zeigen werden (Teil III), wird der Abstand bei niedrigern Temperaturen noch grösser.

Obgleich der Druckkoeffizient von Wasserstoff und Helium zwischen dem Schmelzpunkte des Eises und dem Siedepunkte des Wassers sich anscheinend nicht merklich unterscheiden, und obgleich dieses Gas bei der normalen Temperatur als nahezu ideal angesehen werden kann, so ist es dennoch nicht überraschend, dass sie bei niedrigern Temperaturen einen Unterschied aufweisen. Es möge erinnert werden, dass, während der kritische Punkt des Wasserstoffs ungefähr bei 35° absolut liegt, der kritische Punkt des Heliums nicht sehr weit von 10° absolut ist. Die Temperatur der flüssigen Luft, ungefähr 85°, ist, wenn sie als ein Vielfaches der kritischen Temperatur ausgedrückt wird, mit Bezug auf Helium 8 und mit Bezug auf Wasserstoff 2·5; dieser ist bei dieser Temperatur in einem Zustand, der dem des Sauerstoffs — mit einem kritischen Punkte von 150° absolut — beim Siedepunkte des Wassers

entspricht. Wir haben keinen Grund zu glauben, dass Sauerstoff bei dieser Temperatur sich irgend wie ein vollkommenes Gas beträgt.

Des weitern nimmt, wie zunächst von Wroblewski[1]) und später von zweien von uns (Travers und Senter, Brit. Assoc. 1901) gezeigt worden ist, der Druckkoeffizient des Wasserstoffs bei konstantem Druck zwischen der normalen Temperatur und der Temperatur der flüssigen Luft mit Erhöhung des Druckes rasch zu. Dieses scheint das Resultat zu bestätigen, welches wir jetzt formulieren wollen, nämlich, dass bei einem anfänglichen Druck von 1 m Quecksilber beim Schmelzpunkte des Eises die Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen beim Siedepunkte des flüssigen Sauerstoffs sich um 0·1° unterscheiden. Bei niedrigern, anfänglichen Drucken kann der Unterschied zwischen beiden Temperaturskalen möglicherweise kleiner sein.

### 15. Die wahrscheinliche Genauigkeit der Resultate.

Es soll von vornherein bemerkt werden, dass bei Versuchen dieser Art die wahrscheinliche Genauigkeit durch keine Art der Berechnung ermittelt werden kann. Was die vorliegenden Messungen der Temperaturen und Drucke betrifft, so können diese leicht auf 1 : 10000 ausgeführt werden. Bei der Besprechung der vorliegenden Versuche haben wir jedoch solche Fehlerquellen in Betracht zu ziehen, die auf Überhitzung der Flüssigkeit, deren Dampfdrucke bestimmt werden sollen, beruhen, ferner Ungleichheiten der Temperatur der Flüssigkeit, in welche das Thermometer eingeführt wurde, und schliesslich Fehler, die aus den Verunreinigungen der Gase und Flüssigkeiten erwachsen.

Wie bemerkt wurde, haben wir im Laufe unserer Arbeit vier verschiedene Thermometer benutzt. Das grosse Thermometer, welches zur Bestimmung der Druckkoeffizienten der Gase zwischen 0 und 100° diente, und drei kleinere Instrumente, deren Kugeln die respektiven Kapazitäten 12 ccm (*A*), 26 ccm (*B*) und 27 ccm (*C*) hatten. Obgleich das grosse Thermometer die genauesten Resultate hätte geben müssen, und die Differentiation der zur Berechnung der Resultate benutzten Gleichungen tatsächlich ergibt, dass die Fehler der Messungen einer konstanten Temperatur von 85° absolut, auf 0·005 genau sein müsste, so scheint es unmöglich zu sein, eine so grosse Thermometerkugel auf einer gleichförmigen und konstanten Temperatur zu erhalten. Wir haben deshalb angenommen, dass die mit Hilfe der kleinen Thermometer erhaltenen Resultate, welche

[1]) Loc. cit.

untereinander sehr gut übereinstimmen, und die sich nur um 0·1° von den mit Hilfe des grossen Thermometers erhaltenen Resultaten unterscheiden, die genauesten sind. Die mit Hilfe desselben Thermometers bestimmten Siedepunkte und Dampfdrucke zeigen sogar eine genaue Übereinstimmung. Diese beruht darauf, dass, wie wir jetzt zeigen werden, flüssiger Wasserstoff viel weniger leicht überhitzt wird, wie flüssiger Sauerstoff.

Es ist eine einigermassen bemerkenswerte Tatsache, dass verflüssigter Sauerstoff nur mit Schwierigkeit zum konstanten Sieden gebracht werden kann. Durch Leiten eines sehr raschen Stromes von Sauerstoff oder Luft durch die Flüssigkeit kann eine ziemlich konstante Temperatur aufrecht erhalten werden, aber, wenn der Strom angehalten wird, dann kann die Temperatur um mehr als 1° steigen. Auf diesem Umstand beruht wahrscheinlich die Tatsache, dass die von uns gefundenen Temperaturen in jedem Falle etwas niedriger sind, als die von andern Beobachtern festgestellten, welche ohne Ausnahme den Druck auf die Masse der Flüssigkeit, in welche das Thermometer eingetaucht war, massen. Wir haben jedoch grosse Mühe auf die Vermeidung dieser Fehlerquelle verwendet; hinsichtlich der Genauigkeit der vorliegenden Messungen lieferte die Übereinstimmung der mit verschiedenen Thermometern gemachten Berechnungen eine hinreichende Garantie.

# Über Temperaturmessung.

## Teil III:

## Über den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunkts nach der Wasserstoff- und Heliumskala mit konstantem Volumen.

Von

**Morris W. Travers** und **Adrien Jaquerod.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt.

1. Frühere Untersuchungen. — 2. Die Verflüssigung von Wasserstoff. — 3. Die Handhabung von flüssigem Wasserstoff. — 4. Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes des flüssigen Wasserstoffs. — 5. Berechnung der Resultate. — 6. Die Dampfdrucke des flüssigen Wasserstoffs nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen. — 7. Die Dampfdrucke des flüssigen Wasserstoffs nach der Heliumskala mit konstantem Volumen. — 8. Behandlung der Resultate; ihre wahrscheinliche Genauigkeit. — 9. Tabelle der Dampfdrucke des flüssigen Wasserstoffs. — 10. Diskussion der Resultate.

Anhang: 1. Über den Schmelzpunkt des Wasserstoffs. — 2. Über die Herstellung von reinem Wasserstoff. — 3. Über die Herstellung von reinem Helium. — 4. Notiz über die Dampfdrucke von festem Neon. — 5. Über die wahrscheinlichen Werte des kritischen und des Siedepunktes des Heliums und über einen Versuch, dieses Gas zu verflüssigen.

### 1. Frühere Untersuchungen.

Der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs ist von Dewar direkt und von Olszewski indirekt bestimmt worden. Der erstere benutzte Wasserstoff- und Heliumthermometer mit konstantem Volumen; das letztere jedoch enthielt ein Gemisch von Helium und Neon, welches nach einer Methode, auf die wir später zu sprechen kommen werden (Seite 451), erhalten worden war. Die Resultate sind die folgenden:

| | Druck des Gases im Thermometer bei 0° | Temperatur vom flüssigen Wasserstoff | Atmosphär. Druck |
|---|---|---|---|
| Wasserstoffthermometer (a.) | 286·6 mm | — 253·03° | 760·6 |
| „ (b.) | 269·8 | — 253·37 | 764·4 |
| „ (c.) | 127·0 | — 250·35 | 759·5 |
| „ (d.) | 739·0 | — 252·81 | 770·5 |
| Heliumthermometer (a.) | 728·0 | — 252·68 | 765·0 |
| „ (b.) | 728·0 | — 252·84 | 770·0 |

Der Siedepunkt von flüssigem Sauerstoff wurde als Kontrolle für die Resultate in jedem Falle mit bestimmt.

Die Resultate, die mit Hilfe des unter einem Druck von 739 mm Quecksilber gefüllten Wasserstoffthermometers erhalten worden waren, unterscheiden sich von dem Mittel aus unsern Beobachtungen um 0·1°. Der Unterschied zwischen diesen Resultaten und den bei den Versuchen *a*, *b* und *c* erhaltenen ist sicher auf experimentelle Fehler zurückzuführen, denn die mit Hilfe eines Gasthermometers bestimmten Temperaturen müssten steigen, wenn der Druck des Gases im Thermometer abnimmt. Da der Druck des Gases im Thermometer bei jedem von diesen Versuchen sehr klein war, so war der experimentelle Fehler entsprechend gross, und es muss der letztern Messung grösseres Gewicht beigelegt werden.

Die mit Hilfe des Heliumthermometers erhaltenen Resultate sind niedriger als die unserigen, obgleich die Differenz nicht konstant ist.

| Druck | Temperatur | | |
|---|---|---|---|
| | *Dewar* | *T.* und *J.* | *Δ* |
| 770 | — 252·84 | — 252·57 | 0·27 |
| 765 | — 252·68 | — 252·60 | 0·08 |

Olszewski[1]) wendete folgende Methode an: Wasserstoff wurde in einem Stahlcylinder mit einer losen Glasfütterung, welche die Platinspirale eines Widerstandsthermometers einschloss, auf 170 Atmosphären komprimiert. Der Widerstand war bei 0, — 78, — 182·5 und — 208° bestimmt worden. Der Cylinder wurde in flüssiger Luft, welche in einem Vakuum siedete, gekühlt, und das Gas wurde dann aus dem Cylinder herausströmen gelassen. Wenn der Druck bis auf eine Atmosphäre gefallen war, wurde der Widerstand der Spirale gemessen und die Temperatur durch lineare Extrapolation bestimmt. Als Ergebnis von zahlreichen Versuchen fand er die Temperatur zu — 243·5°.

Obgleich die Methode für den Siedepunkt des Sauerstoffs genaue Werte gab, so sind die Resultate für die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wertlos, da die Veränderung des Widerstandes des Platins mit der Temperatur nicht linear ist. Ausser der Bestimmung des Siedepunkts des flüssigen Wasserstoffs nach den Skalen der beiden Thermometer fand Dewar[2]) den Schmelzpunkt nach der Heliumskala zu 16°; bei einer frühern Bestimmung erhielt er den Schmelzdruck zu 55 mm (Travers und Jaquerod finden respektive 14·1° und 49 mm, S. 322). Er gibt ferner die folgenden Werte für die Temperaturen des festen Wasserstoffs mit den entsprechenden sehr niedrigen Temperaturen an (loc. cit.):

[1]) Phil. Mag. (5) **39**, 199; **40**, 202. 1895.
[2]) Roy. Soc. Proc. **68**, 360.

| | Thermometer 2: | | Thermometer 3: | |
|---|---|---|---|---|
| Dampfdrucke | 764·4 mm | 30—40 mm | 759·5 mm | 30—40 mm |
| Temperaturen | — 253·37° | — 258·66° | — 250·35° | — 255·67° |

Wie schon oben (Seite 308) erwähnt wurde, war der Gasdruck in diesen Thermometern sehr klein und den Ergebnissen kann daher nur geringes Gewicht beigemessen werden.

### 2. Die Verflüssigung von Wasserstoff.

Der bei diesen Versuchen benutzte Wasserstoff wurde mit Hilfe eines Apparats dargestellt, der von dem einen von uns vor zwei Jahren entworfen und konstruiert worden war. Der Apparat ist in seinem ursprünglichen Entwurf in dem „Philosophical Magazine“ (**17,** 411. 1901) beschrieben worden, und auf kleine Veränderungen, die seitdem angebracht worden sind, ist in dem Werke Travers: „The Experimental Study of Gases“, Seite 206, Bezug genommen worden. Der Wasserstoff wurde durch Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf granuliertes Zink, das in einem cylindrischen Bleigefäss enthalten war, dessen Teile in dem Knallgasgebläse verlötet worden waren, dargestellt. Zur Reinigung wurde das Gas zunächst durch eine Lösung von Kaliumpermanganat geleitet, dann durch zwei Glastürme von je $1^1/_2$ m Länge, welche zerkleinerten Bimsstein enthielten, über welchen kontinuierlich eine schwefelsaure Lösung von Kaliumbichromat floss, ferner durch einen dritten Glasturm mit Bimsstein, der mit einer Lösung von Silbernitrat befeuchtet war, und schliesslich durch eine Waschflasche, welche Natronlauge enthielt. Endlich trat dasselbe in das Gasometer ein. Auf diese Weise konnte Wasserstoff erhalten werden, aus dem sich während der Verflüssigung nur wenig feste Bestandteile abschieden[1]).

In einem Versuche, bei welchem uns die Verflüssigung von Wasserstoff misslang infolge der Erstarrung der Luft in dem Vakuumgefäss, welches die Entwicklungsspirale einschloss, fanden wir, dass die Packung des Niederdruckstempels des Kompressors so warm geworden war, dass mit dem Wasserstoff Luft in den Cylinder gelangte. Mit Kompressoren

[1]) Bei Gelegenheit der Herstellung des Wasserstoffs wurde eine Beobachtung gemacht, die nicht erklärt werden konnte. Die Silbernitratlösung, welche aus dem Boden des Turmes austrat, schien fast sogleich reines Silber in Form von kleinen glänzenden Kristallen abzusetzen. Innerhalb des Turmes schien sich sehr wenig Silber zu bilden, und es scheint, als ob eine Verbindung entstand, welche sich bei der Berührung mit Luft zersetzte. Der Wasserstoff war schon durch zwei Türme, welche angesäuerte Chromatlösungen enthielten, gegangen, und es ist möglich, dass Wasserstoff ebenso wie Sauerstoff aktiver wird, wenn er bei einer langsamen chemischen Reaktion teilnimmt.

des „Whitehead"-Typus, bei welchen die Stempelstange nicht durch eine Führung geht, und bei welchen die Kompression nur durch die nach innen gerichtete Bewegung des Stempels erreicht wird, muss besonders darauf geachtet werden, dass die Stempelpackung den Cylinder ausfüllt.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir Mr. Holding, dem Mechaniker an der chemischen Abteilung des University College, für seine unschätzbaren Verdienste um die Arbeit über flüssigen Wasserstoff unsern Dank ausprechen.

### 3. Die Handhabung von flüssigem Wasserstoff.

Bei jedem Versuch brauchten wir ungefähr 400 ccm Wasserstoff, welcher leicht in weniger als einer Stunde, von Beginn der Operation an gerechnet, erhalten werden konnte, wenn eine genügende Menge von flüssiger Luft (ungefähr 8 Liter) vorhanden war, um den Apparat zu kühlen.

Die Messungen des Siedepunkts und Dampfdruckes von flüssigem Wasserstoff sind, obgleich dies vielleicht nicht der Erwartung entspricht, leichter auszuführen, als bei flüssigem Sauerstoff. Wie wir schon (Seite 422) bemerkt haben, zeigt flüssige Luft Überhitzungserscheinungen, und so kann sie nur schwierig in stetigem Kochen erhalten werden. Anderseits kann flüssiger Wasserstoff bei jeder Temperatur zwischen dem Siedepunkte und Schmelzpunkte zu ganz stetigem Sieden gebracht werden. Möglicherweise ist dieses auf die Gegenwart von feinen, dünnen, suspendierten Teilchen fester Luft zurückzuführen, denn anscheinend ist das Phänomen der Überhitzung nicht von einer spezifischen Eigenschaft einer Flüssigkeit abhängig.

Einen weitern Vorteil bietet der Umstand, dass der Wert der latenten Verdampfungswärme sehr gross ist[1]), denn da der Siedepunkt des Wasserstoffs mehr als 60° niedriger ist, als die Temperatur der flüssigen Luft, so erfordert die Abkühlung einer Thermometerkugel, die vorher in flüssiger Luft abgekühlt worden ist, auf den Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff die Absorption einer bedeutenden Menge Wärme.

Das Vakuumgefäss, in welches der flüssige Wasserstoff aus dem Verflüssiger gelangte, wurde, wenn es damit gefüllt war, sofort vom Apparat entfernt, mit Wolle verstopft und mit einem äussern Gefäss, welches flüssige Luft enthielt, umgeben. Die Öffnung eines Gefässes, welches flüssigen Wasserstoff enthält, darf nicht offen gelassen werden, da in diesem Falle Luft eintritt und erstarrt, wodurch die Flüssigkeit

[1]) Dewar, Roy. Soc. Proc. **68**, 361; 13. Juni 1901.

rasch verdampft. Ein Pfropfen von Wolle ist übrigens einem Korke oder Gummistopfen vorzuziehen; denn die Zwischenräume der Wolle werden mit kaltem Dampf gefüllt, und der Pfropfen wirkt wie ein ausgezeichneter Isolator, während die von einem festen Stopfen ausgestrahlte Wärme zur Verdampfung der Flüssigkeit beiträgt.

### 4. Methode der Bestimmung des Dampfdruckes von flüssigem Wasserstoff.

Die zu diesen Versuchen angewandten Thermometer waren mit denen bei der Bestimmung des Dampfdruckes des flüssigen Sauerstoffs benutzten identisch, und fast in jedem Falle, in welchem eine Messung mit flüssigem Wasserstoff gemacht wurde, wurde gleichzeitig ein Punkt auf der Dampfdruckkurve des Sauerstoffs als eine Probe auf die Zuverlässigkeit der Resultate bestimmt. Ein Schnitt des für dieses Experiment konstruierten Apparats ist in Fig. 1 dargestellt. Das Thermometer ist schon im zweiten Teil dieser Abhandlung beschrieben worden, so dass mit Rücksicht auf die Einfachheit der Darstellung nur die Kugel $a$ des Hauptthermometers und die Kugel $a_1$ des Hilfsthermometers, mit dessen Hilfe die Temperatur der Röhre des Hauptthermometers bestimmt wurde, in dem folgenden Diagramm dargestellt sind.

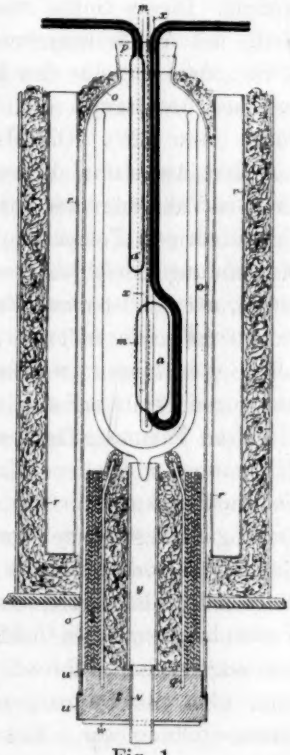


Fig. 1.

Die Röhren des Haupt- und Hilfsthermometers waren durch zwei Bohrungen des Gummistopfens $p$ geführt. Durch eines dieser Löcher, welches im rechten Winkel zu dem ersten gebohrt war, ging die Röhre der Kugel, welche reinen Wasserstoff enthielt (Seite 420) und mit einem Manometer in Verbindung stand. Die Kapillarröhre $x$, welche an ihrem untern Ende zugeschmolzen war, stand mit einem Kompressionsapparat, welcher flüssiges Helium enthielt, in Verbindung und war durch das andere Loch geführt. Diese Röhre wurde bei einem Versuche, Helium zu verflüssigen, benutzt, welcher später mitgeteilt werden wird. Um die Zeichnung verständlicher zu machen, sind die Glaswände und Röhren des Thermo-

meters stark ausgezogen. Die Kompressionsröhre ist nur angedeutet, und das Gefäss und die Röhre für den reinen flüssigen Wasserstoff sind punktiert dargestellt.

Die Thermometerkugel u. s. w. war in einer weiten Glasröhre *o*, von 75 mm Durchmesser und 400 mm Länge eingeschlossen. Diese Röhre war am Boden für die Einführung des Vakuumgefässes, welches flüssigen Wasserstoff enthielt, offen, und der obere Teil war zu einem Hals für die Aufnahme des Stopfens *p* geformt. Diese Röhre war zu einem grossen Teil ihrer Länge mit einem ringförmigen Zinkgefäss umgeben, welches an der Spitze offen war und mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Dieses Gefäss war seinerseits innerhalb einer Hülle von Linoleum mit Wolle umgeben. Der Durchmesser der Linoleumhülle war derart, dass dieselbe den Raum zwischen den vertikalen Holzstützen, an welchen das Haupt- und Hilfsthermometer befestigt waren, genau ausfüllte (Seite 423). Die Hülle mit flüssiger Luft war für das Arbeiten mit dem Apparat nicht wesentlich, selbst wenn der flüssige Wasserstoff in dem Vakuumgefäss unter vermindertem Druck bei der ausserordentlich niedrigen Temperatur von 14° siedete. Wir glaubten durch die Anwendung derselben eine Ersparnis an flüssigem Wasserstoff zu erzielen, aber es ist unmöglich festzustellen, ob dies wirklich der Fall war. In die Spitze der Röhre wurde etwas Wolle gebracht und ebenfalls zwischen die Röhren, welche durch den Glasstopfen nach unten ragten, um gegen Strahlung von oben zu schützen.

Das Vakuumgefäss, welches die Flüssigkeit enthielt, wurde durch das untere und offene Ende der Röhre *o* eingeführt, so dass es die Thermometerkugel umgab, und in dieser Lage wurde es durch die in der Figur angegebene Vorrichtung erhalten. Ein Stopfen *t* wurde aus Boxholz auf der Drehbank zum Verschluss des offenen Endes der Röhre hergestellt, und durch einen Gummischlauch *u* wurde eine luftdichte Verbindung zwischen beiden hergestellt. Der Schlauch war am Stopfen fest angemacht, während der obere Teil desselben zurückgerollt und dann über die Röhre gezogen werden konnte, wenn der Stopfen in seiner Stellung war. Eine Messingröhre *v*, welche durch den Stopfen ging, konnte mit der Luftpumpe mit Hilfe eines Gummistückes und einer Bleiröhre verbunden werden. Da die Messingröhre an eine schwere Messingplatte *w* angelötet war, welche auf die äussere Oberfläche des Stopfens aufgeschraubt war, wurde dieselbe nie kalt, und während des Versuchs wurde eine gute Verbindung mit der Gummiröhre aufrecht erhalten. Es möge hier bemerkt werden, dass es bei Ausführung von Versuchen bei niedrigen Temperaturen unmöglich ist, eine luftdichte

Verbindung zwischen gefrorenem Gummi und Metall herzustellen wegen der grössern Kontraktion des letztern.

Das Vakuumgefäss stand auf vier Drähten, $q\,q$, die in dem hölzernen Stopfen befestigt und an dem Ende mit Tuchpolstern versehen waren. An dieselben waren in geeigneten Intervallen Ringe aus Draht gelötet, und um den so gebildeten Käfig wurde Deckenstoff $Z$ gewunden, so dass ein etwas kleinerer Pfropfen entstand, als der innere Durchmesser von $o$. Eine Glasröhre $y$ diente als Fortsetzung der Röhre $r$, und der Raum zwischen $y$ und $x$ war mit Wolle ausgefüllt. Mit Hilfe dieser Anordnung war das Vakuumgefäss wirksam gegen Strahlung von unten geschützt.

Das Verfahren zur Beschickung der Thermometerkugel ist schon in einem frühern Teil dieser Abhandlung mitgeteilt worden (Seite 270). Der Eispunkt des Thermometers wurde natürlich bestimmt, ehe die Röhre $o$ in ihre Lage gebracht wurde.

Vor Beginn eines Versuches mit Wasserstoff wurde zunächst ein Vakuumgefäss mit flüssiger Luft in die Röhre $o$ gebracht und vorübergehend in dieser Lage mittels des Pfropfens gehalten; auf diese Weise wurde die Kugel des Thermometers bis auf $-185^{0}$ abgekühlt. Wurde das Gefäss mit der flüssigen Luft wieder herabgelassen, dann wurde die Wolle aus der Öffnung des Vakuumgefässes, welches den Wasserstoff enthielt, entfernt. Das Vakuumgefäss wurde unter den Apparat gebracht und mit Hilfe des Pfropfens langsam in seine Stellung gehoben. Der Gummischlauch $u$ wurde dann über die Röhre $o$ gezogen und mit Hilfe von Draht befestigt.

Die eigentliche Messung des Dampfdruckes wurde in derselben Weise gemacht, wie beim Sauerstoff angegeben ist (Seite 420). Der eine Beobachter las die Drucke ab, die von dem mit der Röhre $m$, in welcher reiner Wasserstoff verflüssigt wurde, verbundenen Manometer angezeigt wurden, während der andere gleichzeitig Ablesungen des Haupt- und Hilfsthermometers und der Temperatur des toten Raumes machte. Diese Operation konnte ohne die geringste Schwierigkeit ausgeführt werden, da der Wasserstoff unter normalem Druck ganz stetig siedete. Es ist bemerkenswert, dass der Dampfdruck des reinen Wasserstoffs in der Kugel $m$ immer etwas höher war als der Barometerdruck. Dies ist auf die Gegenwart kleiner Mengen von Verunreinigungen, die in der Hauptmenge des Wasserstoffs in dem Vakuumgefäss gelöst sind, zurückzuführen und bestätigt unsere Gründe für die Annahme dieser Methode zur Messung der Dampfdrucke.

Bei der Bestimmung des Dampfdruckes des flüssigen Wasserstoffs

bei niedrigem Drucke benutzten wir die folgende Methode: Die Röhre $c$ war durch eine kurze Gummiröhre mit einer weiten Bleiröhre verbunden, welche mit der Luftpumpe, mit einer grossen Glasglocke von 300 mm Durchmesser, mit einem Quecksilbermanometer und mit einem feinen Reduzierglashahn in Verbindung stand, mit dessen Hilfe durch Einlassen von Luft der Druck reguliert werden konnte.

Der luftleere Raum wurde mit einer grossen zweicylindrigen „Fleuss"-Pumpe erhalten, die durch einen einpferdigen elektrischen Motor betrieben wurde. Diese Pumpe, welche auch in Verbindung mit dem Apparat zur Herstellung von flüssigem Wasserstoff benutzt wurde, war so eingerichtet, dass die beiden parallel arbeitenden Cylinder ein Vakuum von 50 mm Quecksilber geben konnten, oder bei Serienschaltung ein Vakuum von weniger als 1 mm Quecksilber. Aus Gründen, auf die wir sogleich zu sprechen kommen werden, haben wir unsere Messungen auf Drucke über 50 mm Quecksilber beschränkt. Durch Öffnen und Schliessen des Reduzierhahnes, sowie durch Einlassen von mehr oder weniger Luft in den Apparat konnte der Druck während einer zur Ausgleichung der Temperatur in dem Teil des Apparats, welcher sich im Vakuumgefäss befand, vollständig hinreichenden Zeit aufrecht erhalten werden.

### 5. Berechnung der Resultate.

Die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurde nach derselben Methode berechnet, welche im zweiten Teil dieser Abhandlung beschrieben ist. Es mag hier betont werden, dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Menge des Gases in der Röhre des Thermometers beträchtlich wird, während dieselbe in dem toten Raum nahezu vernachlässigt werden kann. Wir wollen einen besondern Fall betrachten:

| | |
|---|---|
| Konstante für das Thermometer | 44·769 |
| Gasdruck im Thermometer | 55·0 mm |
| Volumen der Kugel | 12·187 |
| Volumen der Röhre | 0·035 |
| Volumen des toten Raumes | 0·280 |
| Temperatur der Röhre | 30° absolut |
| Temperatur des toten Raumes | 288° |

Die Gleichung für die Berechnung der Temperatur $T$ war somit:

$$44{\cdot}769 = 55{\cdot}0\left\{\frac{12{\cdot}187}{T} + \frac{0{\cdot}035}{30} + \frac{0{\cdot}280}{288}\right\},$$

worin das zweite Glied innerhalb der Klammer $= 0{\cdot}0012$ ist und das dritte kleiner als 0·001. In beiden Fällen ist die Korrektion ausserordentlich klein.

Für die Berechnung des Volumens der Kugel wurde der Ausdehnungskoeffizient des Glases zwischen 0 und 253° aus den folgenden Gründen zu 0·000019 angenommen: Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 100° ist 0·0000285, zwischen 0 und — 185° = 0·0000218; daraus ergibt sich beim Extrapolieren der oben angenommene Wert. Unter der Annahme verschiedener Koeffizienten ergeben sich für das Volumen der Kugel bei — 253° die folgenden Werte:

| Koeffizient | Volumen |
|---|---|
| 0·000019 | 25·850 |
| 0·000021 | 25·837 |

Dieser Unterschied im Volumen entspricht einer Differenz von 0·01° im Siedepunkt des Wasserstoffs.

### 6. Der Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff nach der Wasserstoffskala mit konstantem Volumen.

(I.) Thermometer A. (12 ccm-Kugel):

Eispunkt des Thermometers, 7. Mai 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 953·05 | 15·85 | 43·679 |

Das Hilfsthermometer war schon mit Helium gefüllt (Teil II, § 11 II), es wurde nicht von neuem mit Wasserstoff beschickt, da sich auf dem Boden der Kugel des Wasserstoffthermometers Wasserstoff hätte kondensieren können, wenn die Kugel des Hauptthermometers in flüssigem, unter vermindertem Druck siedendem Wasserstoff gekühlt wurde.

Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff, 28. Mai 1902.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdrucke von Wasserstoff mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der *He*-Skala | berechnet ° der *He*-Skala |
| 72·04 | 18·3 | 40 | 757·2 | 20·17 | 20·21 |
| 66·35 | 18·6 | 51 | 458·6 | 18·57 | 18·56 |
| 62·40 | 18·6 | 50 | 309·0 | 17·45 | 17·44 |
| 62·80 | 18·6 | 45 | 321·8 | 17·56 | 17·55 |
| 58·40 | 18·8 | 56 | 198·0 | 16·33 | 16·35 |

(II.) Thermometer B. (26 ccm-Kugel):

Eispunkt des Thermometers, 4. Juni 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 952·55 mm | 17·55° | 91·930 |
| Hilfsthermometer | 954 | 17·55 | 8·093 |

Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff, 4. Juni 1902.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *H*-Skala | Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff mm | Temperatur gefunden ° der *H*-Skala | Temperatur berechnet ° der *H*-Skala |
|---|---|---|---|---|---|
| 71·83 | 18·1 | 27 | 766·6 mm | 20·28 | 20·25 |
| 71·83 | 18·2 | 29 | 766·6 | | |

Wegen der Messung des Dampfdruckes von flüssigem Sauerstoff mit diesem Thermometer siehe Teil II, 10 (III).

### 7. Die Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff nach der Heliumskala mit konstantem Volumen.

(I.) Thermometer A. (12 ccm-Kugel). Über die Herstellung des Heliums (Fraktion 1) siehe Seite 452, 453.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstante |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 976·42 mm | 16·0° | 44·760 |
| Hilfsthermometer | 996·5 | 18·9 | 7·73 |

Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der $H_e$-Skala | Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff mm | Temperatur gefunden ° der $H_e$-Skala | Temperatur berechnet ° der $H_e$-Skala |
|---|---|---|---|---|---|
| 18. April 1902: | | | | | |
| 74·83 | 15·5 | 31 | 765·0 | 20·42 | 20·44 |
| 72·09 | 15·2 | 29 | 604·1 | 19·70 | 19·63 |
| 72·04 | 14·9 | 28 | 606·6 | 19·69 | 19·61 |
| 67·26 | 14·6 | 26 | 390·5 | 18·38 | 18·28 |
| 55·98 | 14·3 | 21 | 100·0 | 15·29 | 15·14 |
| 55·48 | 14·0 | 25 | 98·0 | 15·15 | 15·10 |
| 55·43 | 13·7 | 25 | 97·5 | 15·14 | 15·09 |
| 1. Mai 1902: | | | | | |
| 74·75 | 15·6 | 41 | 759·2 | 20·41 | 20·41 |
| 68·70 | 15·3 | 33 | 449·0 | 18·76 | 18·70 |
| 55·20 | 15·2 | 27 | 96·8 | 15·07 | 15·08 |
| 55·30 | 15·2 | 27 | 75·8 | 14·55 | 14·67 |
| 52·90 | 15·1 | 27 | 69·4 | 14·44 | — |
| 52·20 | 15·1 | 27 | 62·0 | 14·25 | 14·38 |
| 55·05 | 14·8 | 35 | 95·03 | 15·01 | 15·06 |
| 51·30 | 14·7 | 31 | 55·2 | 14·00 | 14·22 |
| 55·00 | 14·7 | 91 | 95·6 | 15·01 | 15·05 |
| 51·90 | 15·0 | 29 | 59·2 | 14·16 | 14·32 |

Über Messung der Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff mit diesem Thermometer siehe Teil II, 11 (II).

(II.) Thermometer B. (26 ccm-Kugel) Helium gereinigt durch Leiten durch eine auf 15·5° absolut abgekühlte Spirale (Seite 455):

Eispunkt des Thermometers, 4. Juni 1902.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstant |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 939·95 mm | 17·35° | 90·516 |
| Hilfsthermometer | 954·00 | 17·35 | 8·093 |

Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff, 13. Juni 1902.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der *He*-Skala | berechnet ° der *He*-Skala |
| 71·45 | 20·0 | 58 | 770·0 | 20·43 | 20·46 |

Dieses Resultat ist das Mittel aus zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen, welche nahezu identisch waren. Während der beiden Ablesungen wurde die Menge von flüssigem Wasserstoff in der Dampfdruckkugel (*m*, Fig. 1) vergrössert.

Über die Messung des Dampfdruckes von flüssigem Sauerstoff mit diesem Thermometer siehe Teil II, 11 (III).

(III.) Thermometer C. (26·7 ccm-Kugel). Dieses Thermometer war mit Helium desselben Vorrats gefüllt wie bei den letzten Versuchsreihen.

| | Gasdruck im Thermometer | Temperatur des toten Raumes | Konstant |
|---|---|---|---|
| Hauptthermometer | 924·25 | 16·9° | 91·505 |
| Hilfsthermometer | 954·0 | 17·3 | 8·093 |

Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff.

| Gasdruck im Thermometer mm | Temperatur des toten Raumes ° C. | Temperatur der Röhre ° der *He*-Skala | Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff mm | Temperatur | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefunden ° der *He*-Skala | berechnet ° der *He*-Skala |
| 69·79[1]) | 15·4 | 28 | 749·0 | 20·36 | 20·36 |
| 55·45[2]) | 16·1 | 26 | 169·2 | 16·17 | 16·19 |
| 51·70[2]) | 16·3 | 25 | 96·2 | 15·08 | 15·07 |
| 50·95[2]) | 16·4 | 24 | 83·0 | 14·86 | 14·82 |
| 50·80[2]) | 16·6 | 26 | 80·2 | 14·81 | 14·76 |
| 50·55[2]) | 16·6 | 30 | 76·3 | 14·74 | 14·70 |
| 53·70 | 16·4 | 33 | 129·8 | 15·65 | 15·63 |

[1]) Das Mittel von zwei nahe übereinstimmenden Beobachtungen.

[2]) Bei diesen Beobachtungen wurden die Dampfdrucke des Wasserstoffs an zwei Manometern abgelesen, die mit zwei Wasserstoff enthaltenden Kugeln verbunden und in das Vakuumgefäss eingetaucht wurden, welche die Thermometerkugel bis zur Tiefe des Endes, resp. bis zum Boden der letztern umgaben. Zwischen den beiden Beobachtungsreihen, von welchen oben das Mittel angegeben ist, bestand kein grösserer Unterschied als 1 mm, woraus sich ergibt, dass die Temperatur der Thermometerkugel gleichförmig war.

Über die Messung des Dampfdruckes von flüssigem Sauerstoff mit diesem Thermometer siehe Teil II, 11 (IV).

**8. Bearbeitung der Resultate. Ihre wahrscheinliche Genauigkeit.**

Der Schmelzpunkt des Wasserstoffs ist nach der Heliumskala, wie sich sogleich herausstellen wird, 14·1; demgemäss beziehen sich sämtliche in den folgenden Tabellen erwähnten Beobachtungen nur auf flüssigen Wasserstoff. Die experimentellen Resultate wurden, wie im Falle des flüssigen Sauerstoffs (Teil II, Seite 431) nach der Methode von Ramsay und Young geglättet, und die Dampfdruckkurven für flüssigen Wasserstoff nach der Skala des Wasserstoff- und Heliumthermometers wurden in Fig. 2 in ein Diagramm aufgetragen. Die letzten Kolumnen der vorhergehenden Tabellen enthalten die aus den Kurven an den Punkten abgelesenen Temperaturen, welche den beobachteten Drucken entsprachen.

Man sieht, dass für Drucke von nahezu 760 mm, die die tatsächliche Beobachtung darstellenden Punkte entweder auf oder sehr nahe der Kurve liegen. Vier Punkte auf der Kurve stellen die Dampfdrucke nach der Heliumskala dar, welche mit drei verschiedenen Thermometern erhalten wurden; zwei ähnliche Punkte auf der Kurve, welche die Dampfdrucke nach der Wasserstoffskala darstellen, sind mit zwei verschiedenen Thermometern ermittelt worden. Wir können daher annehmen, dass der Kochpunkt des flüssigen Wasserstoffs, welcher nach der Wasserstoffskala 20·22° und nach der Heliumskala 20·41° ist, mit grosser Genauigkeit bestimmt worden ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der Ordnung der Temperaturmessungen in der Nähe des Siedepunktes.

| Thermometer | Beobachtete Dampfdrucke | Beobachtete Temperatur | Temperatur nach den geglätteten Kurven |
|---|---|---|---|
| | Wasserstoffskala. | | |
| A. | 757·2 mm | 20·17° | 20·21° |
| B. | 766·6 | 20·28 | 20·25 |
| | Heliumskala. | | |
| A. | 765·0 mm | 20·42° | 20·44° |
| B. | 759·2 | 20·41 | 20·41 |
| C. | 770·0 | 20·43 | 20·45 |
| D. | 749·0 | 20·36 | 20·36 |

Bei den Messungen bei niedrigen Drucken überschreitet der grösste Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Temperaturen in den ersten Beobachtungsreihen mit dem Heliumthermometer 0·1°. Dieser Fehler wird erklärlich, wenn man annimmt, dass beim

Sieden des, die Thermometerkugel umgebenden flüssigen Wasserstoffs unter vermindertem Drucke die Beobachtungen gemacht wurden, ehe die Temperatur der Thermometerkugel und der den reinen flüssigen Wasserstoff enthaltenden Kugel konstant geworden war.

Es erschien viel leichter, bei Drucken unterhalb 200 mm eine Temperatur konstant zu erhalten, als bei dazwischenliegenden Drucken. Bei den letzten Beobachtungsreihen wurden die beiden Kugeln, welche reinen flüssigen Wasserstoff enthielten und mit den beiden Manometern verbunden waren, verschieden tief in das Vakuumgefäss, welches den die Thermometerkugel umgebenden flüssigen Wasserstoff enthielt, getaucht; nämlich bis zur Tiefe des Endes, resp. bis zum Boden der Thermometerkugel. Die an dem Manometer angezeigten Drucke wurden gleichzeitig abgelesen, und sie differierten nie um mehr als 1 mm, woraus sich ergibt, dass die Temperatur der Thermometerkugel praktisch gleichförmig war.

Ehe wir diese Bemerkung über die Genauigkeit abschliessen, wollen wir betonen, dass der Ausdruck: Temperaturverschiedenheit in Graden speziell bei niedrigen Temperaturen Anlass zu falschen Schlüssen geben kann. Bei der Betrachtung eines thermodynamischen Kreisprozesses, auf welchen sich unsere Idee einer absoluten Temperaturskala gründet, können die Temperaturunterschiede nur als Bruchteile der absoluten Temperatur, bei welchen sich die Vorgänge in dem Kreisprozess vollziehen, ausgedrückt werden. Die Genauigkeit einer thermometrischen Messung sollte daher nicht mit $\Delta T$, sondern mit $\frac{\Delta T}{T}$ bezeichnet werden; es ergibt sich daraus, dass ein Fehler von 0·01° beim Siedepunkt des Wasserstoffs einem Fehler von 0·15° bei der normalen Temperatur äquivalent ist.

### 9. Die Dampfdrucke von flüssigem Wasserstoff.

| Drucke in mm des Quecksilbers | Temperaturen nach der Wasserstoffskala | Temperaturen nach der Heliumskala |
|---|---|---|
| 800 | 20·41 | 20·60 |
| 790 | 20·36 | 20·55 |
| 780 | 20·32 | 20·51 |
| 770 | 20·27 | 20·46 |
| 760 | 20·22 | 20·41 |
| 750 | 20·17 | 20·36 |
| 740 | 20·13 | 20·31 |
| 730 | 20·08 | 20·26 |
| 720 | 20·03 | 20·21 |
| 710 | 19·98 | 20·16 |
| 700 | 19·93 | 20·12 |
| 650 | 19·68 | 19·87 |

| Drucke in mm Quecksilber | Temperaturen an der Wasserstoffskala | Temperaturen an der Heliumskala |
|---|---|---|
| 600 | 19·41 | 19·61 |
| 550 | 19·13 | 19·33 |
| 500 | 18·82 | 19·03 |
| 450 | 18·50 | 18·70 |
| 400 | 18·15 | 18·35 |
| 350 | 17·78 | 17·98 |
| 300 | 17·36 | 17·57 |
| 250 | 16·90 | 17·11 |
| 200 | 16·37 | 16·58 |
| 150 | 15·74 | 15·95 |
| 100 | 14·93 | 15·14 |
| 50 | — | 14·11 |

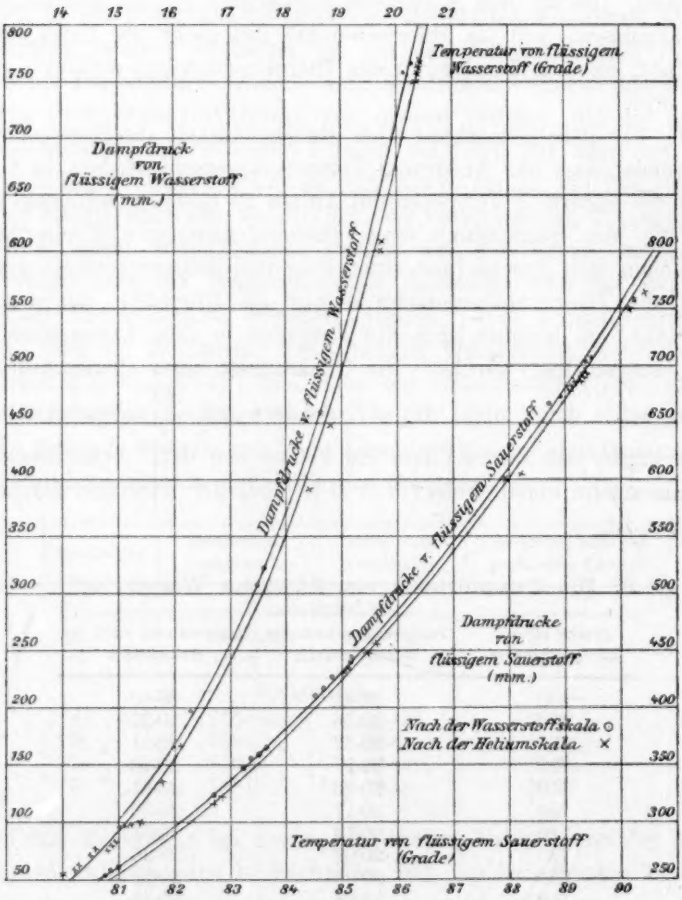



Fig. 2.

### 10. Diskussion der Resultate.

Wie schon im zweiten Teil dieser Untersuchung auseinandergesetzt worden ist, unterscheiden sich die nach den Skalen der beiden Thermometer gemessenen Temperaturen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs um 0·1°. Es ist daher nicht überraschend, dass beide Skalen bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs sich noch um einen grössern Betrag unterscheiden. Ein Blick auf die Dampfdruckkurve des flüssigen Wasserstoffs nach der Helium- und Wasserstoffskala erklärt, dass die Temperaturen nach der Heliumskala fast genau um 0·20° über den nach der Wasserstoffskala bestimmten liegen. Eine derartige Differenz war, wie wir schon erwähnt haben (Teil II Seite 432) zu erwarten, indessen ist bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die Eigenschaften dieser Gase bei tiefen Temperaturen eine weitere Diskussion dieser Resultate unmöglich.

## Anhang.

### 1. Über den Schmelzpunkt des Wasserstoffs.

Dewar[1]) gibt den Schmelzpunkt des Wasserstoffs zu 16° an. Die Methode, nach welcher die Messung ausgeführt wurde, ist jedoch nicht mitgeteilt; früher hat er den Schmelzdruck zu 55 mm angegeben (S. 386). Aus unserer Messung des Dampfdruckes des Wasserstoffs schien hervorzugehen, dass der Schmelzpunkt erheblich unter der von Dewar angegebenen Temperatur liegt; denn nicht nur dass die numerischen Ergebnisse beweisen, dass noch bei Temperaturen bis zu nahe 14° Flüssigkeit vorliegt, sondern auch das Vakuumgefäss enthielt auch nur Flüssigkeit, wenn ein Druck von 55 mm während einiger Zeit erhalten wurde. Wir entschlossen uns daher, eine besondere Untersuchung zur genauen Bestimmung des Schmelzpunktes auszuführen. Der bei diesem Versuch benutzte Apparat ist in Fig. 3 dargestellt. Die Röhre $a$, welche einen Durchmesser von 6 mm und unterhalb der seitlichen Röhre $b$ eine Länge von 150 mm hatte, ging durch den Gummistopfen $p$ des in Fig. 1 dargestellten Apparats, so dass das untere Ende desselben sich auf dem Niveau der Mitte der Thermometerkugel befand. Die Röhre $a$ enthielt einen sehr dünnen Glasstab $c$, der an seinem untern Ende zu einem Haken umgebogen war; an der Spitze war er mit einem Stück

[1]) Roy. Soc. Proc. **68**, 360 (1891).

weichen Eisendrahtes verbunden, der zu einer feinen Spirale *d* gewunden war. Um der die seitliche Röhre überragenden Teil war ein isolierter Draht zu einem Solenoid gewunden; wenn ein Strom durch die Wickelung geschickt wurde, so konnte dem Glasstabe *c* mit seinem eisernen Kopf *d* eine vertikale Bewegung über ungefähr 3 mm gegeben werden.

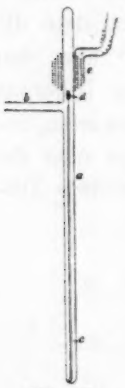


Fig. 3.

Die seitliche Röhre *b* stand mit einem Quecksilberreservoir, welches reinen Wasserstoff aus Palladium enthielt, mit einem Manometer des im zweiten Teil (Fig. 2) beschriebenen Typus und durch einen Glashahn mit der Quecksilberpumpe in Verbindung.

Während der Ausführung des Versuches wurde der untere Teil der Röhre *d* und die Thermometerkugel in flüssigem, unter vermindertem Drucke siedendem Wasserstoff in der Seite 440 beschriebenen Weise gekühlt; ungefähr 100 ccm gasförmiger Wasserstoff wurden eintreten gelassen und darin verflüssigt. Bei allen Temperaturen bis zu 14·2°, welche dem niedrigsten Drucke entsprechen, welche wir unter den Versuchsbedingungen erzielen konnten, schien der Wasserstoff flüssig zu bleiben, denn als wir den Strom durch das Solenoid schickten, sahen wir das Eisenstück *d* sich aufwärts bewegen.

Während die Temperatur ausserhalb *d* zwischen 14·2 und 14·8° erhalten wurde, öffneten wir einen Augenblick den die Verbindung zwischen der seitlichen Röhre *b* mit der Quecksilberpumpe herstellenden Glashahn. Der Druck in dem Apparat fiel augenblicklich auf 49 mm und blieb bestehen, während der Glashahn geöffnet war; als wir nunmehr den Strom das Solenoid durchfliessen liessen, bewegte sich das Eisenstück *d* nicht mehr, woraus hervorgeht, dass das untere Ende von festem Wasserstoff umgeben war. Dann wurde der zu der Pumpe führende Hahn geschlossen, und als der Wasserstoff in der Röhre *a* geschmolzen war, wurde er wieder geöffnet und der Schmelzpunkt bestimmt. Bei mehrmaliger Wiederholung der Operation ergab sich der Schmelzdruck zwischen 49 oder 50 mm. Dieser Druck entspricht einer Temperatur von 14·1° nach der Heliumskala; dieses ist der Schmelzpunkt des Wasserstoffs.

### 2. Notiz über die Herstellung von reinem Wassertoff.

Die einfachste Methode zur Herstellung von reinem trockenen Wasserstoff bestand natürlich darin, etwas von dem Gas in einer in

flüssigen Wasserstoff eingetauchten Kugel zu verflüssigen und das Gas direkt in den Apparat, welcher gefüllt werden soll, zu destillieren. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs würden alle Verunreinigungen praktisch unflüchtig sein, und daher wäre eine weitere Reinigung des Gases entbehrlich.

Der bei diesen Versuchen benutzte Wasserstoff wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf reines platiniertes Zink hergestellt. Das Gas wurde durch eine Lösung von Kaliumpermanganat geleitet und durch eine Röhre mit Phosphorpentoxyd in eine mit einem Glashahn versehenen Röhre, welche Stücke von Palladiumschwamm enthielt. Der Glashahn wurde verschlossen, wenn das Palladium gesättigt war, und die damit verbundene Röhre wurde zur Füllung der Thermometer an den Apparat angeschmolzen. Das aus der Palladiumröhre entweichende Gas ging durch eine ungefähr 40 cm lange, mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre durch eine grosse mit Glasperlen gefüllte und in flüssige Luft getauchte Röhre und gelangte in die Einfüllröhre des Thermometers. Der Apparat war durch einen Glashahn mit der Quecksilberröhre und mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Der ganze Apparat wurde vor der Füllung der Thermometer ausgepumpt, und es wurde eine beträchtliche Menge Wasserstoff aus dem Palladium entweichen gelassen. Die mit dem Füllen der Thermometer verbundenen Operationen sind schon Seite 398 beschrieben worden; es genügt hier zu betonen, dass alle Vorsichtsmassregeln für die Vermeidung einer Verunreinigung des Gases mit Feuchtigkeit oder mit andern Stoffen eingehalten wurden.

### 3. Notiz über die Herstellung von Helium.

Wie von dem einen von uns (Travers: „The Experimental Study of Gases") dargelegt worden ist, stellte das Heliumthermometer mit konstantem Volumen das einzige zuverlässige Mittel zur Messung der Temperaturen dar. Für die Messung der Temperatur des flüssigen, unter vermindertem Drucke siedenden Wasserstoffs ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das Helium nicht nur frei von Argon, sondern auch von Neon ist, denn da dieses Element einen Dampfdruck von 12·8 mm Quecksilber beim Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs, und 2·4 mm bei 15·65° absolut hat, so würde sein Dampfdruck bei 14° absolut wahrscheinlich weniger als 1 mm betragen, und demgemäss wäre eine geringe Menge dieses Gases hinreichend, um die Resultate zu verderben.

Da es natürlich unmöglich ist, Neon durch Abkühlen des Gases auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs vollkommen von Helium

zu trennen, so ist es notwendig, eine Probe von Helium zu verwenden, welche von vornherein so frei wie möglich von diesem Gase ist. Dewar[1]) hat als Heliumquelle die Brunnen von Bath benutzt, aber da seine eigenen Untersuchungen ergeben haben, dass das erhaltene Helium 7·4% Neon enthielt, so ist dasselbe für thermometrische Zwecke ungeeignet, im besondern zur Messung von Temperaturen, welche durch Verdampfen von Wasserstoff unter vermindertem Druck erhalten werden können. Wie vor einigen Jahren gezeigt wurde[2]), kann durch fraktionierte Diffusion des Gases aus dem Mineral Cleveït eine geringe Menge Argon abgeschieden und die Dichte der leichten Fraktion auf 1·98 ($O = 16$) erniedrigt werden. Später wurde von dem einen von uns gefunden — dieser Versuch ist nicht mitgeteilt worden —, dass aus dem Gas eine geringe Quantität Argon, aber anscheinend kein Neon erhalten werden konnte, wenn das Gas aus dem Cleveït durch flüssigen Sauerstoff geschickt wurde, der in einer in flüssige unter vermindertem Druck siedende Luft getauchte Kugel auf $-210^0$ abgekühlt wird. Aus diesem Grunde erschien der Cleveït die geeignetste Quelle zur Darstellung von reinem Helium zu sein. Das durch Diffusionsversuch erhaltene Helium wurde bei diesen Versuchen gebraucht; es wurde gereinigt durch Leiten desselben unter normalem Druck durch eine in füssigen Wasserstoff eingetauchte Spirale.

Im folgenden wird der Apparat beschrieben werden.

Das Gas, von dem wir ungefähr 180 ccm hatten, wurde durch den Heber (Fig. 4) in den Gasbehälter $A$, welcher Quecksilber enthielt, gebracht. Der Gasbehälter war durch eine Gummiröhre mit einem in der Figur nicht angegebenen Quecksilberreservoir verbunden, und um die Gefahr des Eintritts von Luft in den Gasbehälter infolge Undichtigkeit des Gummischlauches zu umgehen, wurde die Verbindung durch einen Luftfänger $D$ hergestellt. Der Gasbehälter stand durch den Zweiweghahn $B$ mit dem Heber zur Einführung des Gases und mit der Abkühlschlange $C$, welche durch einen zweiten Glashahn $B$ zu einem zweiten dem ersten ähnlichen Gasbehältnis führte, in Verbindung. Die Schlange stand mit der Quecksilberpumpe durch den Glashahn $E$ in Verbindung.

Nachdem die Spirale sorgfältig ausgepumpt worden war, wurde der Glashahn $E$ verschlossen und das Gas eingelassen. Unter die Spirale wurde ein Vakuumgefäss, welches ungefähr 300 ccm von flüssigem Wasserstoff enthielt und das von einem grössern, Luft enthaltenden

[1]) Loc. cit. 155.

[2]) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 206.

Gefäss umgeben war, gebracht, und es wurde gehoben, bis die Spirale vollständig in die Flüssigkeit eintauchte. Dann wurden die Glashähne $B$ und $B$ vorsichtig geöffnet, und durch geeignete Einstellung der Höhe des mit dem Gasbehältnis verbundenen Quecksilberreservoirs wurde das Gas dreimal vor- und rückwärts durch die Spirale getrieben. Die Glashähne wurden verschlossen, wenn das ganze Gas in den ersten Gasbehälter zurückgebracht worden war. Das Gas in dem Gasbehälter wurde als erste Fraktion bezeichnet.

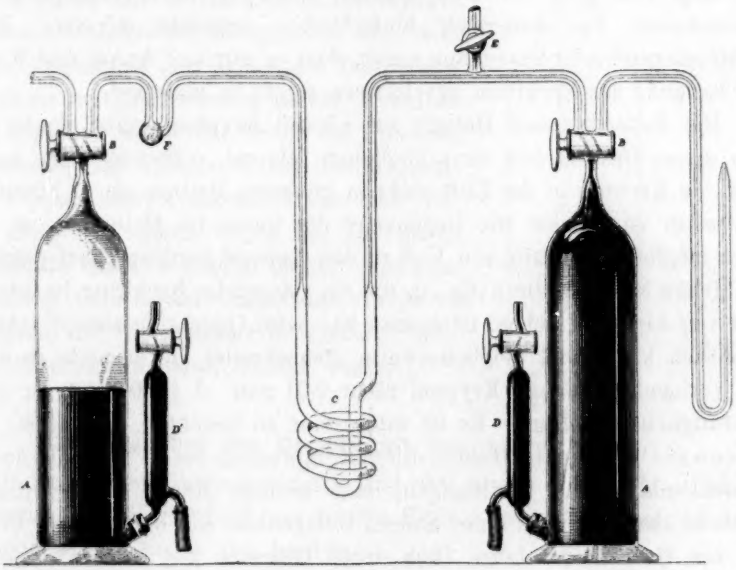


Fig. 4.

Von dem ursprünglichen Gas verblieben in der Spirale ungefähr 100 ccm, gemessen unter normalen Bedingungen, denn beim Siedepunkte des flüssigen Wasserstoffs nimmt ein Gas ungefähr nur $^1/_{15}$ des Raumes ein, welchen es bei gewöhnlichen Temperaturen erfüllt. Wurde der Glashahn $E$ einen Augenblick geöffnet, so traten ungefähr 70 ccm des Gases in die Pumpe ein. Diese Fraktion II war wahrscheinlich ebenso rein wie Fraktion I, denn durch die vermehrte Abkühlung infolge der plötzlichen Verdampfung würde die Tendenz einer leichten Verunreinigung zum Verdampfen kompensiert werden; es wurde jedoch getrennt aufbewahrt als Fraktion II.

Nachdem die Fraktion II ausgepumpt und aufgefangen worden war, wurde der Glashahn $E$ wieder geöffnet, und das flüssige Gas wurde ab-

gepumpt und aufgesammelt. Es bildete die Fraktion III, und die Menge betrug ungefähr 25 ccm. Endlich wurde der flüssige Wasserstoff entfernt, und der Rückstand in der Spirale, welcher sich verflüchtigte und in die Pumpe eintrat, wurde als Fraktion IV aufgesammelt. Dieselbe bestand zum grossen Teil aus Stickstoff, welcher wahrscheinlich in die Röhre eingetreten war, in welcher das Gas seit dem Jahre 1898, zu welcher Zeit es zuletzt benutzt wurde, aufbewahrt worden war. Das Gas wurde mit Sauerstoff vermischt, und durch das Gemisch wurden einige Stunden lang über Kali elektrische Funken geschickt; nach Entfernung des Überschusses von Sauerstoff hinterblieben ungefähr 0·5 ccm. Eine spektroskopische Untersuchung ergab, dass es nur aus Argon und Krypton bestand; das Spektrum des letztern zeigte es glänzend.

Die Tatsache, dass Helium aus Cleveït Krypton ergibt, deutet an, dass dieses Gas in dem ursprünglichen Mineral vorhanden sein muss. Denn da Krypton in der Luft nicht in grösserm Betrage als 1 : 1000000 vorhanden ist, konnte die Gegenwart des Gases im Helium nicht auf einen möglichen Eintritt von Luft in den Apparat zurückgeführt werden. Die Menge Krypton, die nötig ist, um ein glänzendes Spektrum in Gegenwart von Argon zu geben, ist ebenso wie beim Quecksilberdampf ausserordentlich klein, und möglicherweise überschreitet die gesamte in dem Gas vorhandene Menge Krypton nicht 0·01 ccm, d. h. 0·005% in dem ursprünglichen Helium. Es ist interessant zu beachten, dass sich, als Olszewski[1]) versuchte, Helium durch Kompression bei —210° und durch Ausdehnenlassen zu verflüssigen, eine geringe Menge einer weissen Substanz abschied. Bei einer andern Gelegenheit soll die schwere Fraktion von Gas, die im Jahre 1898 durch Diffusion von Helium erhalten wurde, untersucht werden.

Die erste Gasfraktion, welche wir Fraktion I nannten, wurde bei den ersten Versuchsreihen über den Siedepunkt und den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff bis zu 15·5° absolut benutzt. Fraktion I und II wurden darauf gemischt und ein zweites Mal durch eine in flüssigen Wasserstoff tauchende Spirale direkt in das grosse Thermometer mit konstantem Volumen zur Messung des Druckkoeffizienten (Seite 410), der zu 0·00366255 gefunden wurde, geleitet.

Für die zwei Serien der Dampfdruckmessungen von flüssigem Wasserstoff wurde das Helium weiter gereinigt, indem es durch eine in flüssigen Wasserstoff, der unter vermindertem Druck siedete, tauchende Spirale geschickt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Spirale

[1]) Nature **62**, 244 (1896).

$c$, durch welche das Helium ging, in einen den bei der Bestimmung des Dampfdruckes benutzten ähnlichen Apparat eingeschlossen. Die in Fig. 5 dargestellte Anordnung erfordert wenig Erläuterung. Das den flüssigen Wasserstoff enthaltende Vakuumgefäss wurde von unten in die weite Röhre (Seite 440) eingeführt, so dass es die Spirale und die Kugel, die den reinen Wasserstoff enthielt, umgab, und es wurde mit einem Manometer verbunden, durch welches der Dampfdruck über dem reinen Wasserstoff und daraus die Temperatur der Spirale bestimmt werden konnte. Mit Hilfe der Luftpumpe wurde der Druck des flüssigen Wasserstoffs auf 110 mm Quecksilber vermindert, welcher einer Temperatur von 15·3° absolut entsprach. Dann wurde das Helium in der Spirale unter normalen Druck gebracht, und durch Öffnen des Glashahnes wurde es langsam in die Thermometer übergeführt, welche vorher leer gepumpt worden waren[1]).

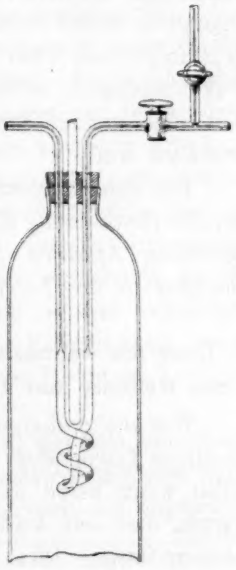


Fig. 5.

### 4. Notiz über den Dampfdruck von festem Neon.

Die folgenden Untersuchungen sind sowohl mit Rücksicht auf die Anwendung zur Herstellung von reinem Helium, wie mit Bezug auf die Homogenität des Neons von Interesse.

Beim ersten Versuch wurde das Neon in einem Fraktionierkolben[2]) verdichtet, welcher mit einem Manometer zur Ablesung von Drucken unter 100 mm Quecksilber durch einen Glashahn mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung war. In die Kugel wurden ungefähr 20 ccm Neon gebracht und durch Abkühlen mit Hilfe von flüssigem, unter normalem Druck siedendem Wasserstoff (20·4° nach der Heliumskala) kondensiert. Der mit Hilfe des Manometers abgelesene Dampfdruck

[1]) Notiz am 19. Juli 1902. Nach dem Füllen des Thermometers wurde die grössere Menge des in der Spirale enthaltenen Gases, die auf 15·3° absolut gehalten wurde, in die Quecksilberpumpe destilliert, indem der die Verbindung damit herstellende Glashahn einige Augenblicke geöffnet wurde. Wenn das Gas abgepumpt worden war, wurde der Glashahn wieder geöffnet, und der Rest des Gases wurde getrennt aufgefangen. Die letzte Fraktion von ungefähr 10 ccm wurde spektroskopisch untersucht und enthielt anscheinend keine Spur von Neon.

[2]) Ramsay und Travers, Phil. Trans. **197 A**, 51 (1901).

betrug 12·8 mm Quecksilber. Der Druck sank sogleich, als der Glashahn geöffnet und etwas Neon in die Pumpe destilliert wurde, aber beim Schliessen des Hahnes stieg der Druck wieder auf 12·8 mm. Diese Operation wurde mehrere Male mit demselben Resultat wiederholt, woraus folgt, dass Neon eine homogene Substanz ist. Beim Entfernen des Vakuumgefässes, welches den flüssigen Wasserstoff enthielt, zeigte sich, dass eine geringe Menge von festem Neon in dem Fraktionierkolben enthalten war.

Bei dem zweiten Versuch wurde das Neon in die Kugel $m$ des bei der Bestimmung des Dampfdruckes von flüssigem Wasserstoff (Fig. 1) benutzten Apparats gebracht. Bei 15·65° (Heliumskala) betrug der Dampfdruck des Neons 2·4 mm Quecksilber.

**5. Über die wahrscheinlichen Werte des kritischen und Siedepunkts des Heliums und über einen Versuch dieses Gas zu verflüssigen.**

Wie die vorhergehenden Resultate zeigen, verhält sich Helium bei niedriger Temperatur wie ein vollkommeneres Gas als Wasserstoff, und selbst wenn keine weitern Daten beigebracht würden, würde man erwarten, dass sein kritischer und Siedepunkt niedriger wären, als die des letztern Gases. Dies wird, wie wir jetzt zeigen wollen, durch theoretische Betrachtungen und durch experimentelle Ergebnisse bestätigt.

1892 zeigte Olszewski[1]), dass kein Nebel in der Kompressionsröhre zu erkennen ist, wenn Helium unter einem Druck von 80 Atmosphären auf — 210° abgekühlt wird, und wenn der Druck plötzlich bis auf den der Atmosphäre entspannt wird. In neuerer Zeit hat Dewar einen ähnlichen Versuch[2]) ausgeführt, wobei er die Kompressionsröhre in Wasserstoff, der auf seiner Erstarrungstemperatur sich befand, abkühlte. Es gelang ihm jedoch nicht, das Gas, dessen Temperatur er auf 9—10° absolut schätzte, welche Temperatur er als die obere Grenze der kritischen Temperatur bezeichnet, zu verflüssigen.

Obgleich die Beziehung zwischen dem anfänglichen und dem Enddruck $p$, $p'$ und der anfänglichen und der Endtemperatur $T$, $T'$ durch Komprimierung eines Gases und darauf folgende adiabatische Endspannung nach der Gleichung:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

gefunden werden kann, in welcher $k$ das Verhältnis der spezifischen

[1]) Loc. cit. 174.

[2]) Proc. Roy. Soc. **68**, 360 (1901).

Wärmen des Gases ist, so kann diese Gleichung doch nicht für den Fall benutzt werden, dass das Gas in einer Kapillarröhre komprimiert und dann freiwillig entspannt wird, da die Wärmekapazität des Gases sehr klein ist im Vergleich zu der der Wand des Gefässes.

Es schien uns, dass, wenn wir einige Centimeter einer Helium enthaltenden Kompressionsröhre auf eine unterhalb des Kochpunktes des Gases liegende Temperatur abkühlen könnten, bei der darauffolgenden Komprimierung des Gases sein Volumen ab- und der Druck zunehmen würde, bis der der betreffenden Temperatur entsprechende Dampfdruck des Heliums erreicht ist. Es sollte dann möglich sein, das Volumen des Heliums unter der Voraussetzung, dass das Helium einheitlich ist, ohne Vergrösserung des Druckes zu verkleinern, da eine Veränderung des Gasvolumens eine Verflüssigung in dem abgekühlten Teil der Röhre zur Folge haben würde. Vor der Beschreibung unseres Versuches wollen wir zunächst die wahrscheinlichen Werte des kritischen und des Siedepunkts vom Helium besprechen.

Von den fünf Gasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon sind nur der Dampfdruck und die kritischen Konstanten der drei letzten bestimmt worden. Die dafür gefundenen Werte sind die folgenden[1]:

| | Atomgewicht | Kochpunkt | Kritischer Punkt | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|
| Helium | 4 | — | — | — |
| Neon | 20 | — | — | — |
| Argon | 40 | 87 absolut | 155 absolut | 0·561 |
| Krypton | 82·5 | 121 „ | 210 „ | 0·576 |
| Xenon | 128 | 164 „ | 288 „ | 0·568 |

Man wird bemerken, dass die Verhältnisse der absoluten Siedepunkte und der absoluten kritischen Punkte einen nahezu konstanten Wert haben; das Mittel der gefundenen Werte beträgt 0·57. Diese Beziehung hat allgemeine Gültigkeit für ähnliche Substanzen, für welche die Siede- und die kritische Temperatur als korrespondierende Zustände betrachtet werden können.

Der Siede- und der kritische Punkt von Neon sind nicht bekannt. Wir sind jedoch sicher, dass der kritische Punkt unterhalb 60° absolut liegt, und da der Dampfdruck bei 20·4° absolut 12·8 mm beträgt, so muss der Siedepunkt über 25° absolut liegen. Wenn das Verhältnis für den kritischen und Siedepunkt dasselbe ist wie für die andern Gase, so können wir die einander entsprechenden Siede- und kritischen Punkte berechnen:

[1] Ramsay und Travers, Phil. Trans. **197**, 47 (1901).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt | 28.5° | 31° | 34° |
| Kritischer Punkt | 50 ° | 55° | 60° |

In der schon mehrfach erwähnten Abhandlung in den „Philosophical Transactions“ ist auseinandergesetzt worden, dass Argon, Krypton und Xenon einander ähnlich sind, obgleich Krypton auch grössere Ähnlichkeit mit Neon und Helium zeigt, indem es tatsächlich ein Glied zwischen den beiden Unterreihen dieser Elementengruppe bildet. Tragen wir die kritischen und die Siedepunkte der Elemente als Ordinaten und die Atomgewichte als Abscissen in ein Koordinatensystem ein, so liegen die sich auf Argon, Krypton und Xenon beziehenden Punkte auf einer geraden Linie. Nehmen wir 30° absolut als den Siedepunkt und 53° absolut als den kritischen Punkt von Neon an, und tragen wir diese Punkte in das Diagramm mit dem Atomgewicht von Neon ein, so finden wir, dass die Linien, welche diese Punkte mit den entsprechenden Punkten von Krypton verbinden, bei der Verlängerung durch den Ausgangspunkt der Achsen gehen. Liegen die entsprechenden Punkte von Helium ebenfalls auf diesen Linien, so würde der kritische und der Siedepunkt 10, resp. 6° absolut sein. Auch wenn wir für den kritischen Punkt von Neon als obern Wert 60° absolut annehmen und voraussetzen, dass die Krypton, Neon und Helium entsprechenden Punkte auf einer Kurve liegen, so kann der kritische Punkt des Heliums nicht weit von 12° absolut sein.

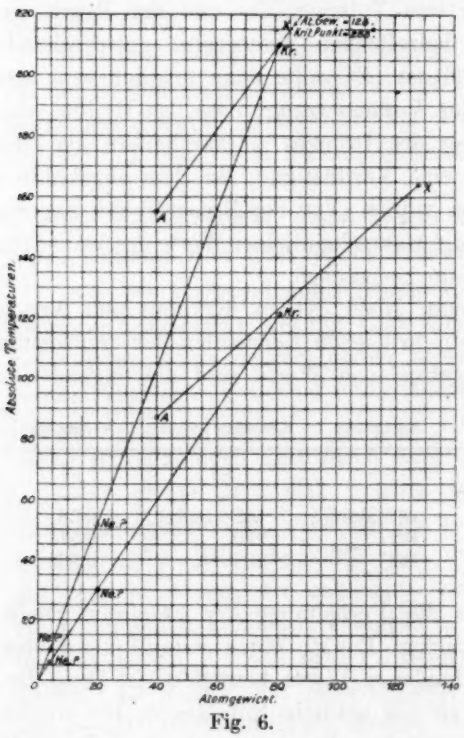


Fig. 6.

Bei unsern Versuchen wurde das Helium in der Kompressionsröhre eines dem von Cailletet oder Amagat benutzten, ähnlichen Apparats komprimiert, nur wurde der Druck auf die Oberfläche des Quecksilbers mit Hilfe von komprimierter Luft anstatt durch Flüssigkeit und eine Pumpe übertragen. Die Kompressionsröhre ist in Fig. 7 dargestellt.

Der weite Teil $A$, welcher aus Rohr für Dampfkesselmanometer hergestellt war, hatte einen innern Durchmesser von 6 mm und konnte einem Druck von 80 Atmosphären oder mehr widerstehen. An dem untern Ende stand sie mit dem stählernen Kompressionsapparat in Verbindung, und an der Spitze war sie an die Kapillarröhre $B$ angeschmolzen, deren innerer Durchmesser 0·5 mm betrug. Wurde der untere Teil der Röhre $B$ auf die niedrigste Temperatur abgekühlt, dann waren 60 Atmosphären Druck erforderlich, um das gesamte Helium in die Kapillarröhre zu pressen.

Der Druck auf dem Helium wurde mit Hilfe von zwei Manometern vom Amagat-Typus, die mit Stickstoff gefüllt waren und Drucke von 2—12 Atmosphären, resp. von 8—60 Atmosphären angaben, gemessen.

Die Kompressionsröhre wurde mit reinem in der Seite 453 beschriebenen Weise dargestellten Helium gefüllt (Fraktion I). Beim ersten Versuch wurde die kapillare Kompressionsröhre zusammen mit der Thermometerkugel in den in der Fig. 1 dargestellten Apparat (siehe auch Seite 440) gebracht.

Bei Temperaturen zwischen 20·5 und 14° absolut wurde der Druck auf dem Gas langsam auf 60 Atmosphären erhöht und dann langsam vermindert. Unter allen Bedingungen war die kleinste Änderung in der Stellung des Quecksilbermeniskus in der Kompressionsröhre von einer entsprechenden Änderung des Druckes begleitet. Dieses Experiment wurde dreimal wiederholt.

Bei einer andern Versuchsreihe wurde der kapillare Teil der Kompressionsröhre $B$ durch einen Gummistopfen $E$ (Fig. 7) in ein kleines silbernes Vakuumgefäss $C$ mit verengter Öffnung geführt; dasselbe war von einer weitern Glasröhre $D$ umgeben, die am Boden an eine 7 mm weite Röhre geschmolzen war und in die der Gummistopfen $E$ genau passte. Der obere Teil der Röhre $D$ enthielt, um die Öffnung des Vakuumgefässes vor Strahlung von oben zu schützen, einen Stopfen von Wolle, der in Gaze eingewickelt war. Durch den Stopfen $E$ ging eine Röhre $F$, die mit einem Quecksilbermanometer zur Messung des Druckes in $D$ verbunden war.

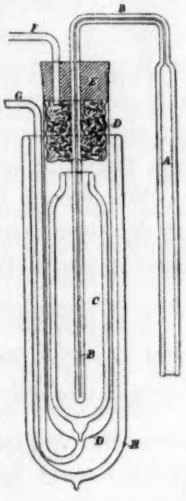


Fig. 7.

Das Vakuumgefäss $C$ wurde mit flüssigem Wasserstoff gefüllt und in die Röhre $D$ gestellt, in die dann rasch der Gummistopfen $E$ eingesetzt wurde; die Kompressionsröhre $B$ war vorher mit flüssiger Luft abgekühlt worden. Um die Röhre $D$ wurde dann, wie in Fig. 7 an-

gegeben, ein Vakuumgefäss *H* mit flüssiger Luft gebracht. Die Röhre *G* wurde mit der doppelten „Fleuss"-Pumpe verbunden, deren Cylinder in Serien geschaltet waren, der Druck über dem flüssigen Wasserstoff wurde auf 5 mm Quecksilber erniedrigt und 20 Minuten lang auf diesem Wert erhalten. Auch bei dieser Temperatur, welche vermutlich nicht weit unter 13° absolut ist, konnte kein Anzeichen bemerkt werden, dass Helium verflüssigt worden war.

Der ausserordentliche permanente Charakter des Heliums bestätigt unsere Ansicht, dass dieses Gas bei weitem die vollkommenste thermometrische Substanz ist, die wir kennen; möglicherweise sind die Messungen nach der Heliumskala mit konstantem Volumen auch für die niedrigste Temperatur, die wir erreicht haben, nicht weit von absoluten Messungen.

Kehren wir zur Frage über die Verflüssigung des Heliums zurück. Es wäre natürlich möglich, grosse Mengen des Gases zu komprimieren und adiabatisch ausdehnen zu lassen, um wenigstens einen Nebel von Helium zu erzeugen. Da die Kompression nur in Gefässen mit Wänden von bedeutender Stärke bewirkt werden konnte, war es wahrscheinlich unmöglich, eine erhebliche Menge von Flüssigkeit auf diesem Wege zu erzeugen. Über die Anwendung des Regenerativprozesses, der so leicht im Falle des Wasserstoffs benutzt werden kann, auf die Verflüssigung von Helium können wir nichts sagen, denn abgesehen von den mit dem Problem verbundenen Schwierigkeiten wissen wir noch nicht, ob Helium sich erwärmt oder abkühlt, wenn es bei hohen oder niedrigen Temperaturen freiwillig entspannt wird.

Von diesem Gesichtspunkte aus und mit Rücksicht auf die Korrektion der Gasthermometer sollte der Joule-Thomson-Effekt für Helium über ein weites Temperaturgebiet bestimmt werden.

Zum Schluss wollen wir dem „Government-Grant Committee of the Royal Society" für die Beihilfe, die sie uns für die Ausführung dieser Untersuchung geleistet haben, unsern Dank aussprechen.

# Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. II.

Von

**H. Riesenfeld.**

Vor einiger Zeit haben Abegg und Riesenfeld[1]) Dampfdruckmessungen an reinen und salzhaltigen Ammoniaklösungen mitgeteilt. Die Werte der $NH_3$-Dampfdrucke wurden in $NH_3$-Löslichkeiten und in relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen umgerechnet, und durch Zusammenstellung der so gewonnenen Zahlen mit den Resultaten, welche ganz ähnliche Untersuchungen an andern Stoffen ergaben, wurde eine Tabelle (7)[2]) erhalten, die gestattete, einige Schlussfolgerungen über die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und den Salzen zu ziehen. Überall dort, wo der Wert der Löslichkeitserniedrigung durch ein Salz für verschiedene gelöste Stoffe konstant oder nahezu konstant war, musste man eine Wechselwirkung rein physikalischer Natur annehmen. In dem Falle aber, wo die Löslichkeitserniedrigung beim Ammoniak gegen die Werte der andern Stoffe eine Differenz aufwies, lag offenbar eine chemische Reaktion zwischen Salz und Ammoniak vor. Eine bestätigende Prüfung dieser letztern Annahme hat man in der Bestimmung des Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen, und zur Vervollständigung der früher dahingehenden Versuche wurden die folgenden Messungen angestellt.

Die praktische Ausführung unterschied sich in nichts von der frühern Methode der Dampfdruckbestimmung durch Überführen mittels voltametrisch gemessenen Knallgases von gasförmigem Ammoniak in eine bekannte Salzsäure und Messen der Abnahme ihrer Leitfähigkeit bei der Umwandlung in Chlorammonium. Die einzelnen Apparate waren die gleichen wie bei den frühern Messungen, als Temperatur wurde 35° gewählt, weil auch schon vorher zwei Bestimmungen bei dieser Temperatur vorgenommen waren.

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 84—108 (1902). [2]) Loc. cit. S. 102.

Die Untersuchungen selbst erlitten leider langwierige Unterbrechungen und Verzögerungen, die auf Rechnung des mangelhaft funktionierenden Knallgasvoltameters zu setzen sind, ohne dass es trotz zahlreicher Versuche bisher möglich gewesen wäre, den Grund dafür vollständig aufzudecken. Es gelang jedoch schliesslich, konstante und reproduzierbare Werte für die neu untersuchten Lösungen zu gewinnen; die Mittelwerte dieser Messungen liegen den folgenden Zahlen zu Grunde.

Der Dampfdruck einer 1-n. $NH_3$-Lösung bei 35° wurde zu 22·10 mm gefunden, während frühere Messungen den Wert 22·4 mm ergeben hatten. Dieser in Anbetracht der sonst erreichten Genauigkeit der Methode grosse Unterschied von ca. 1·5% ist aber ohne Belang und beeinträchtigt die Vergleichbarkeit mit den frühern Zahlen nicht, wenn man nicht die Dampfdrucke selbst, sondern Löslichkeiten auf der Basis 22·10 und daraus berechnete relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen zu einem Vergleich heranzieht.

Untersucht wurden Lösungen von $KCl$, $NaCl$, $KOH$, $NaOH$, $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $CH_3COOK$, $(COOK)_2$. Die Werte für den Dampfdruck und die Löslichkeit sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Salz | Konzentration | $NH_3$-Dampfdruck $D$ | Löslichkeit $\frac{D}{22{\cdot}1} = l$ |
|---|---|---|---|
| — | — | 22·1 mm | $1 = l_0$ |
| $KCl$ | 0·5-norm. | 23·94 | 0·923 |
| $NaCl$ | „ | 22·92 | 0·966 |
| $CH_3COOK$ | „ | 24·46 | 0·902 |
| $^1/_2(COOK)_2$ | „ | 24·47 | 0·902 |
| $KOH$ | „ | 25·42 | 0·870 |
| $NaOH$ | „ | 24·66 | 0·896 |
| $^1/_2K_2CO_3$ | 0·426-norm. | 24·20 | 0·914 |
| $^1/_2Na_2CO_3$ | „ | 23·75 | 0·932 |

Die Werte für die relative Löslichkeitserniedrigung pro Salzäquivalent $\left(\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}\right)$ sind in der folgenden Tabelle berechnet.

Tabelle 2.

| | |
|---|---|
| $KCl$ | 0·15 |
| $NaCl$ | 0·07 |
| $KOH$ | 0·26 |
| $NaOH$ | 0·21 |
| $CH_3COOK$ | 0·20 |
| $^1/_2(COOK)_2$ | 0·20 |
| $^1/_2K_2CO_3$ | 0·20 |
| $^1/_2Na_2CO_3$ | 0·16 |

Zum bessern Vergleich sind diese Zahlen mit den nach frühern Untersuchungen bei 25° und denen Konowalows bei 60° erhaltenen zusammengestellt (vergl. Tabelle 8, loc. cit. S. 105).

Tabelle 3.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen des $NH_3$.

| Salz | 25° | 35° | 60° |
|---|---|---|---|
| $^1/_2 Na_2CO_3$ | 0·29 | 0·16 | 0·18 |
| $^1/_2 K_2CO_3$ | 0·30 | 0·20 | 0·23 |
| $KOH$ | 0·26 | 0·26 | 0·24 |
| $NaOH$ | 0·21 | 0·21 | 0·20 |
| $KCl$ | 0·14 | 0·15 | 0·11 |
| $NaCl$ | 0·13 | 0·07 | 0·07 |
| $LiCl$ | 0·04 | — 0·18 | — 0·05 |
| $KNO_3$ | 0·15 | 0·16 | 0·13 |
| $CH_3COOK$ | 0·21 | 0·20 | 0·19 |
| $^1/_2(COOK)_2$ | 0·21 | 0·20 | 0·18 |

Nach den vorstehenden Daten wäre ein deutlicher Temperaturkoeffizient, also eine chemische Wechselwirkung vorhanden bei:

$$Na_2CO_3,\ K_2CO_3,\ NaCl,\ LiCl,$$

während bei:

$$KOH,\ NaOH,\ KCl,\ KNO_3,\ KCH_3COO,\ K_2C_2O_4$$

keine oder doch nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit vorliegt.

Dass bei der ersten Reihe eine chemische Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Salz existiert, war auch schon in der frühern Abhandlung aus andern Gründen geschlossen worden[1]).

Auch bezüglich der Abwesenheit solcher Wirkung stimmen die frühern und jetzigen Befunde bei $KOH$, $NaOH$, $KNO_3$ überein. Ein scheinbarer Widerspruch ergibt sich lediglich bei $KCl$, für das früher eine chemische Einwirkung wahrscheinlich gemacht war, während jetzt aus dem Fehlen einer Wärmetönung das Gegenteil geschlossen werden könnte. Dass dieser letztere Schluss aber nicht zwingend ist, hat kürzlich eine Untersuchung von Mac Lauchlan[2]) ergeben, der gezeigt hat, dass selbst bei sicher vorhandener chemischer Reaktion die Löslichkeitserniedrigung keinen deutlichen Temperaturkoeffizienten zu besitzen braucht. Demnach wäre $KCl$ nunmehr als ein Salz anzusehen, dessen chemische Wechselwirkung mit dem gelösten Ammoniak ohne merkliche Wärmetönung erfolgt.

Was den quantitativen Vergleich der gefundenen Temperaturkoeffi-

[1]) Loc. cit. S. 102—107.

[2]) Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903).

zienten betrifft, so zeigt die folgende kleine Zusammenstellung der Variationen zwischen 25 und 35°:

| | *Cl* | $CO_3$ |
|---|---|---|
| *K* | 0·01 | 0·10 |
| *Na* | 0·06 | 0·13 |
| *Li* | 0·22 | — |

dass, ebenfalls in Bestätigung früherer Schlüsse, die chemische Wechselwirkung zwischen Salz und Ammoniak vom *K* über *Na* zum *Li* parallel der ansteigenden Schwäche des Kations zunimmt.

Zum Schluss sei die Gelegenheit benutzt, hervorzuheben, dass der in unserer frühern Abhandlung (S. 100, 101) versehentlich Rothmund zugeschriebene Satz, dass die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung für verschiedene Stoffe nahezu gleich ist (bei Fehlen spezifisch chemischer Wirkungen), in Wirklichkeit zuerst von Euler[1]) aufgestellt worden ist.

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 366 (1899).

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des chem. Instituts
der Universität, Juli 1903.

# Zu den Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optisch-aktiven Körpern.

Von

**Alfred Byk.**

Durch einen Vortrag von van't Hoff[1]) ist die Aufmerksamkeit auf das eigentümliche Verhalten optisch-aktiver Körper bezüglich der Phasenregel gelenkt worden. Es zeigt sich, dass bei gewissen Substanzen dieser Gruppe, nämlich denen, die wie $NaClO_3$ inaktive Lösungen bilden, oder deren Lösungen sich in absehbarer Zeit von selbst racemisieren, im Gleichgewicht eine Phase mehr existiert, als die Phasenregel zulässt; so besteht z. B. das System der zwei unabhängigen Bestandteile $H_2O$ und $NaClO_3$[2]) beim Umwandlungspunkt aus den fünf Phasen: Dampf, Lösung, inaktives Salz, die beiden drehenden Formen des Salzes. Van't Hoff knüpft hieran die Bemerkung, dass eine Ausnahme von der Phasenregel vorliege, und dass zur Behandlung derartiger Fälle die Ergänzung der Phasenregel durch molekulartheoretische Betrachtungen erforderlich sei[3]). Wegscheider[4]) hat dann mit Hilfe der Planckschen Thermodynamik diese Erscheinungen eingehender behandelt und kommt ebenfalls zu dem Resultat, dass die Thermodynamik unvermögend sei, uns in diesen Fällen ein Urteil über die Zahl der wirklich auftretenden Phasen zu geben[5]). Er betont noch besonders, dass für Substanzen mit asymmetrischem Bau des Moleküls, bei denen keine Autoracemisation eintritt, die gewöhnliche Phasenregel gilt. Wegscheider erörtert ferner noch die Möglichkeit einer andern Ausnahme von der Phasenregel[6]); es sei denkbar, dass unter Umständen ein einziger Bestandteil in vier Phasen existiere, wenn nämlich für den betreffenden Körper gerade eine gewisse Relation zwischen den Konstanten dieser vier Phasen erfüllt sei.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4263 (1902).

[2]) $NaClO_3$ schlechthin bezeichnet hier wie im folgenden stets das chemische Individuum, während die kristallographischen Individuen mit $i$-$NaClO_3$, $d$-$NaClO_3$, $l$-$NaClO_3$ bezeichnet werden.

[3]) Über die Phasenlehre. Vortrag in der d. chem. Ges. vom 29. Novbr. 1902 (Referat in der Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 946 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).

[5]) Loc. cit. 98. [6]) Loc. cit. 96.

Ich habe ebenfalls zu diesem Gegenstande Bemerkungen gemacht, die ich, soweit sie die von van't Hoff aufgeworfene Frage betreffen, bereits vor dem Erscheinen der Arbeit von Wegscheider Herrn Professor Planck vorzulegen Gelegenheit hatte. Ich glaube, dass die Veröffentlichung dieser Betrachtungen auch jetzt noch nicht überflüssig geworden ist, da die Auffassung des Falles, zu der ich geführt worden bin, sich doch nicht unwesentlich von der Wegscheiders unterscheidet.

Während Wegscheider in diesen Fällen Ausnahmen von der Phasenregel sieht, die nur durch nichtthermodynamische Betrachtungen erledigt werden können[1]), soll hier zu zeigen versucht werden, dass die Thermodynamik für sich allein im stande ist, ein richtiges und vollständiges Bild der tatsächlich beobachteten Erscheinungen zu geben. Insbesondere macht sie zutreffende Angaben über den Freiheitsgrad beliebiger, aus auch aktiven Bestandteilen aufgebauter Systeme; ja auch die Phasenregel bleibt gültig, wobei freilich die übliche Definition der Phase[2]) durch eine andere, nicht willkürliche, sondern notwendig sich ergebende ersetzt werden muss.

Man findet meist die Anschauung, dass die Thermodynamik zwischen links- und rechtsdrehenden Substanzen, die sich wie Bild und Spiegelbild zu einander verhalten, nicht zu unterscheiden vermöge, und dass sich daraus die Anomalien bei der Phasenregel ergeben[3]). Diese Anschauung scheint aber, in dieser Allgemeinheit wenigstens, nicht zuzutreffen. Planck[4]) gibt ein thermodynamisches Kriterium, welches speziell über Identität oder Verschiedenheit zweier Körper entscheidet. Bringt man zwei Körper im Gaszustande oder in verdünnter Lösung nebeneinander, so wird eine Entropievermehrung durch Diffusion stattfinden, wenn sie verschieden sind; die Entropie bleibt konstant, wenn sie identisch sind. Sofern sich verdünnte Lösungen von *d*- und *l*-Weinsäure vollständig miteinander mischen, und dieser Prozess nicht umkehrbar ist, findet erfahrungsgemäss eine Entropievermehrung statt, und man kann sich durch einen Prozess mit semipermeablen Wänden[5]) überzeugen, dass sie den normalen, für je zwei verschiedene Substanzen stets gleichen Betrag hat. Die semipermeablen Wände müssen in diesem Falle natürlich innerlich unsymmetrisch sein; man kann sich solche sehr

---

[1]) Zur Kenntnis der Phasenregel, **4**, loc. cit. 97.

[2]) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 163. Leipzig 1897.

[3]) van't Hoffs Vortrag: Die Phasenlehre. Referat von W. Meyerhoffer (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **35**, 243. 1903).

[4]) Loc. cit. S. 203.

[5]) Planck, Loc. cit. S. 200.

wohl vorstellen. Wir brauchen uns, entsprechend Emil Fischers[1]) bekanntem Vergleich, nach dem Enzym und Glucosid sich wie Schloss und Schlüssel verhalten, nur vorzustellen, dass die Wand eine grosse Menge von Thürchen besitzt, zu denen die Moleküle der einen Modifikation den Schlüssel haben; die Moleküle der andern Modifikation müssen dann aus Symmetriegründen mit dem Spiegelbilde des Schlüssels versehen sein, der ihnen aber natürlich die Thüren nicht öffnet. Man sieht also, dass man mit der thermodynamischen Identifizierung enantiomorpher Verbindungen mindestens sehr vorsichtig sein muss.

Wir suchen uns, unabhängig von der Thermodynamik, eine physikalisch anschauliche Vorstellung von dem verschiedenen Verhalten der beiden auch von Wegscheider unterschiedenen Gruppen aktiver Körper (solche, die ihre Aktivität in Lösung beibehalten und solche, die sie verlieren) zu machen. Wir denken uns das Vierphasensystem $l$-$NaClO_3$, $d$-$NaClO_3$, inaktive Lösung und inaktiver Dampf. Stellen wir dasselbe vor einen Spiegel, so wird das im Spiegel sichtbare System, wenn realisiert, ebenfalls im Gleichgewicht sein. Gegenstand und Spiegelbild unterscheiden sich aber nur dadurch, dass im Spiegel an Stelle der Kristalle von $d$-$NaClO_3$ solche von $l$-$NaClO_3$ treten. Die beiden enantiomorphen Modifikationen sind also mit derselben inaktiven Lösung im Gleichgewicht. Wenn wir nun vor dem Spiegel $l$-$NaClO_3$ hinzufügen, so wird es unter der Lösung ohne irgend welche Konzentrationsänderung im System liegen bleiben, gerade wie ein neuer Kristall des bereits vorhandenen $d$-$NaClO_3$. Stellen wir dagegen das vierphasige System Traubensäure, $d$-Weinsäure, Lösung und Dampf vor den Spiegel, so ist die Lösung im allgemeinen selbst aktiv. Die Lösung hinter dem Spiegel wird also nicht mehr mit der vor dem Spiegel identisch sein, sondern nur symmetrisch zu ihr. Wir können dann den Schluss auf identische Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen für die fünfte Phase nicht mehr ziehen, und es stellt sich ja denn auch heraus, dass in derartigen Fällen das Auftreten der fünften Phase dem System eine Freiheit nimmt.

### 1. „Unabhängige Bestandteile" und „Phasen" im Rahmen der Planckschen Thermodynamik.

Die thermodynamische Behandlung schliesst sich wie die Wegscheiders an Plancks Vorlesungen an[2]). Es soll versucht werden,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2992 (1894).

[2]) Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1897.

zu zeigen, dass die dort[1]) vorgenommene Ableitung der Phasenregel, wenn sie sinngemäss auf unsern Fall angewandt wird, die Erscheinungen immer noch genau darstellt. Wir dürfen dann nicht wie Wegscheider eigene, wie auch immer beschaffene Definitionen der Begriffe „unabhängiger Bestandteil" und „thermodynamisch verschiedene Phasen" aufstellen, sondern wir müssen die sich notwendig aus der Planckschen Ableitung ergebenden Definitionen anwenden. Wir haben dabei zugleich den Vorteil, dass unsere Betrachtungen unabhängig von der schwebenden Kontroverse[2]) über eine absolute und allgemein gültige Definition der Zahl der unabhängigen Bestandteile bleiben.

Im § 198 der erwähnten Vorlesungen wird der Begriff der unabhängigen Bestandteile folgendermassen definiert: „Man bilde zunächst die Zahl sämtlicher, im System vorhandener chemisch einfachen Stoffe (Elemente) und scheide dann aus dieser Reihe diejenigen Stoffe als abhängige Bestandteile aus, deren Menge durch die der übrigen Stoffe in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist; die Zahl der übrigbleibenden Stoffe ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems." Aus dieser Definition wird im § 199 die Folgerung gezogen, dass jede Phase des Systems im Gleichgewicht durch Druck, Temperatur und die Masse eines jeden der in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandteile bestimmt ist. Diese Folgerung gilt nicht mehr, wenn es sich um Zustände handelt, die keine wahren Gleichgewichtszustände mehr sind, aber wegen der grossen Langsamkeit der dabei eintretenden chemischen Veränderungen als solche angesehen werden können, sobald sich zwischen den verschiedenen Phasen des Systems das dem augenblicklichen chemischen Zustand entsprechende heterogene Gleichgewicht eingestellt hat.

Dass die Thermodynamik überhaupt im stande ist, Systeme, in denen gewisse langsame, während der Beobachtungsdauer nicht merkbare Veränderungen vorgehen, als Gleichgewichtszustände aufzufassen, beweist auch die thermodynamische Behandlung der galvanischen Konzentrationsketten[3]). Eine Reihe von nebeneinandergestellten wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration ist zweifellos nicht im Gleichgewicht, sondern wird die Zusammensetzungsdifferenz durch Diffusion ausgleichen; trotzdem genügt es zur Behandlung des Falles als Gleichgewichtsfall, wenn nur während der kurzen Zeit, die von der Zusam-

[1]) Loc. cit. §§ 197—204.

[2]) Literatur hierzu siehe diese Abhandl. S. 477.

[3]) Herr Prof. Planck hatte die Liebenswürdigkeit, mich auf diesen Punkt aufmerksam zu machen.

menstellung der Kette bis zur Messung ihrer elektromotorischen Kraft vergeht, die Diffusion keine merkbare Änderung im System hervorbringt. Speziell im Sinne der Phasenlehre hat Bancroft[1]) die Zelle:

$$Zn \;\Big|\; \underset{\text{Lösung}}{ZnSO_4} \;\Big|\; \underset{\text{Lösung}}{CuSO_4} \;\Big|\; Cu$$

behandelt, unter der ausdrücklichen Festsetzung, dass die beiden wässrigen Lösungen als nebeneinander im Diffusionsgleichgewicht befindlich angenommen werden sollen, und dass als Gleichgewichtsstörung nur eine solche in Betracht komme, die von einem elektrischen Strom begleitet ist. Man sieht aus diesem Beispiel zugleich, dass die als langsam angenommene Veränderung nicht immer eine chemische zu sein braucht; hier z. B. ist es der physikalische Vorgang der Diffusion.

Wie sich die Bestimmung der Zahl der unabhängigen Bestandteile im Sinne der Planckschen Ableitung in solchen Fällen des uneigentlichen Gleichgewichts gestaltet, mag folgendes Beispiel zeigen: Ein Gemisch der beiden Polymeren Acetylen ($C_2H_2$) und Benzol ($C_6H_6$) wird sich vielleicht auch bei gewöhnlicher Temperatur so umwandeln, dass, gleichgültig von welchem Mengenverhältnis der beiden Körper man ausgeht, sich bei gegebener Energie und gegebenem Volumen im adiabatischen Prozess schliesslich immer nur ein ganz bestimmter Zustand herstellt. Aber wenn man Acetylen und Benzol zusammenbringt, wird merklich ohne Veränderung der Menge des einen und des andern Körpers zunächst ein im strengen Sinne allerdings nur angenähertes Gleichgewicht eintreten, indem Benzol verdampft, und Acetylen sich im Benzol löst, und zwar wird auch bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur die Konzentration der beiden chemischen Individuen in den beiden Phasen noch von ihrem Mengenverhältnis abhängen. Der Zustand jeder Phase, insbesondere der auf sie bezügliche Wert der Zustandsfunktion $\Phi$[2]), wird also auch bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur nicht allein von der Konzentration der unabhängigen Bestandteile im Sinne des § 198, sondern auch von der Konzentration der einzelnen Polymeren abhängig sein. $\Phi$ wird also nicht, wie bei einem einzigen unabhängigen Bestandteil, eine Funktion von drei Variablen, sondern eine solche von vier Variablen sein. Da aber die ganze Abzählung der unabhängigen Bestandteile nur den Zweck hat, uns über die Zahl der in $\Phi$ enthaltenen unabhängigen Variablen zu belehren, so sind wir für die Betrachtung der

[1]) The variance of a Voltaic cell (Journ. Phys. Chem. **2**, 428. 1898).
[2]) Planck, loc. cit. § 200.

mehr oder weniger weitgehenden Vollständigkeit eines Gleichgewichts berechtigt, die Zahl der unabhängigen Bestandteile hier auf zwei zu fixieren. Es ist auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus plausibel, dass sich ein System von Acetylen und Benzol in Bezug auf seine Gleichgewichtsverhältnisse nicht wesentlich von einem solchen aus Acetylen ($C_2H_2$) und Toluol ($C_6H_5 - CH_3$) unterscheidet, das im Sinne des § 198 zweifellos aus zwei Bestandteilen besteht.

Ein System von Wasser und Tartraten, die keine Autoracemisation erleiden, ist in dem eben angegebenen Sinne als aus drei unabhängigen Bestandteilen zusammengesetzt anzusehen[1]; denn eine wässrige Lösung eines Tartrats von bestimmter Gesamtkonzentration kann bei gewöhnlicher Temperatur erfahrungsgemäss die ihr eigentümliche Verteilung der Substanz auf die beiden Formen dauernd beibehalten, ohne sich zu racemisieren. $\Phi$ ist aber in einer solchen Lösung nicht allein von der Gesamtkonzentration, sondern auch von der Verteilung des weinsauren Salzes auf die beiden Enantiomorphen abhängig. Aus dem besondern Symmetrieverhältnis zwischen den beiden Bestandteilen in diesem besondern Falle folgt nur, dass $\Phi$ eine symmetrische Funktion der Menge derselben ist, durchaus nicht aber, dass es nur von ihrer Summe abhängt.

Anders dagegen verhält sich ein System aus $NaClO_3$ und $H_2O$. Hier sind die beiden aktiven Formen nicht mehr als nur durch sehr langsame chemische Veränderungen ineinander verwandelbar anzusehen. Es bedarf ja überhaupt keiner chemischen Veränderung, um einen Kristall von $d$-$NaClO_3$ in einen solchen von $l$-$NaClO_3$ überzuführen; denn, wie die sofortige Entstehung optisch-inaktiver Lösungen aus beiden Modifikationen beweist, liegt die Verschiedenheit derselben in der Kristall-, nicht in der Molekularstruktur. Wir können die Zahl der unabhängigen Bestandteile aber auch ohne diese molekulartheoretischen Erörterungen beurteilen. Es seien die beiden Enantiomorphen chemisch oder nur physikalisch-kristallographisch verschieden; die sofortige Bildung derselben inaktiven Lösung aus beiden Körpern beweist unter allen Umständen, dass sich die etwaige Umwandlung der einen Modifikation in die andere nicht wie bei den Tartraten höchstens ausserordentlich langsam, sondern vielmehr sehr schnell vollzieht.

[1]) Wir nehmen hier zunächst für alle Einzelsysteme, die man aus den genannten Stoffen aufbauen kann, die Zahl der unabhängigen Bestandteile als gleich, und zwar gleich derjenigen an, die man zum Aufbau des speziellen Systems gebraucht, das die grösste Anzahl unabhängiger Bestandteile erfordert. Vergl. diese Abhandlung S. 483.

Die Gleichgewichte, mit denen wir es hier zu tun haben, sind dann wirkliche Gleichgewichte, für die die Definition der unabhängigen Bestandteile in § 198 gilt. Diese Ableitung passt auch auf den Fall von intramolekular-aktiven Verbindungen mit Autoracemisation, bei denen die erste Betrachtungsweise versagt. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile ist demnach in diesen Fällen auf zwei festzusetzen.

Dasselbe ergibt sich auch aus der Betrachtung der Funktion $\Phi = S - \frac{U + pV}{\vartheta}$[1]. In allen stabilen Zuständen des Systems (Wasser, Natriumchlorat) sind nämlich $S$, $U$ und $V$ vollkommen durch Druck, Temperatur, Menge des $NaClO_3$ ohne Rücksicht auf seine Aktivität und Menge des Wassers bestimmt. Für Lösung, Dampf und inaktive Kristalle ist das ohne weiteres klar; denn diese Phasen sind ja überhaupt nur in einem Zustand, dem inaktiven, stabil. Die aktiven Modifikationen freilich treten bei gleicher Zusammensetzung in Bezug auf die Gesamtmenge von $NaClO_3$ und Wasser, sowie bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in zwei verschiedenen Formen auf; aber diese beiden Formen sind zu einander symmetrisch und deshalb gerade so beschaffen, dass $U$, $V$ und $S$ und damit auch $\Phi$ für beide denselben Wert erhalten.

Wir betrachten nun Systeme von Wasser und Chloraten einerseits, von Wasser und Tartraten (ohne Autoracemisation) anderseits, die erfahrungsgemäss singuläre Punkte bilden, also nur bei einer einzigen Temperatur, dem Umwandlungspunkte, bestehen können. Es sind dies die Systeme:

1. *i*-$NaClO_3$, *d*-$NaClO_3$, *l*-$NaClO_3$, Lösung und Dampf,
2. [2])Racemat, *d*-Tartrat, *l*-Tartrat „ „ „ .

Soll die Phasenregel anwendbar bleiben, so muss sich infolge der notwendigen, von uns getroffenen Festsetzungen über die Anzahl der unabhängigen Bestandteile, bei sinngemässer Anwendung der Definition der Phasenzahl herleiten lassen, dass das Tartratsystem aus fünf, das Chloratsystem aus vier Phasen besteht. Unter Phase ist dann natürlich nicht eine solche im gewöhnlichen Sinne zu verstehen; es ist vielmehr aus der Ableitung der Planckschen Gleichungen zu ermitteln,

[1]) Planck, loc. cit. § 200. Herr Professor Planck hatte die Freundlichkeit, mich hierauf hinzuweisen.

[2]) Diese Ausdrücke sowie die Bezeichnungen „*d*- und *l*-Form, *d*- und *l*-Verbindung u. s. w.", bezeichnen hier wie im folgenden stets, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, die kristallographischen Individuen, nicht die chemischen. Das ist zu bemerken; denn z. B. ein *d*-Kristall kann theoretisch neben der *d*-Verbindung auch noch Spuren Wasser enthalten.

was darin unter einer Phase zu verstehen ist, wenn man diese Gleichungen in unserm Falle benutzen will.

Nach Planck[1]) nennen wir Phase jeden als physikalisch-homogen angenommenen, räumlich durch anders geartete Teile abgegrenzten Teil eines Systems. Danach wären, streng genommen, zwei verschiedene gleichartige Kristalle zwei Phasen, und die Phasenregel würde selbst in dem System Eis—Wasser—Dampf bei Anwesenheit mehrerer Eiskristalle Ausnahmen erleiden. Derartige Phasen sind aber im Sinne der Phasenregel als identisch anzusehen, weil die Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen für die eine Phase diejenige für die andere Phase bei allen Bedingungen des Drucks und der Temperatur ohne weiteres nach sich zieht. Ebenso werden wir eine *d*-Form neben einer *l*-Form als identische oder selbständige Phase ansehen müssen, je nachdem die Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen im System für die *l*-Verbindung diejenige für die *d*-Verbindung bereits impliziert oder noch nicht. Wir können für diese Fälle den Begriff der Phase folgendermassen schärfer definieren: Selbständige Phase ist jeder als physikalisch-homogen angenommene, räumlich durch anders geartete Teile begrenzte Teil eines Systems, durch dessen Hinzufügung zu einem bestehenden System die Zahl der Bedingungsgleichungen stärker vermehrt wird als die der unabhängigen innern Variablen. Wir befinden uns mit dieser Definition in Übereinstimmung mit den Planckschen Gleichgewichtsbedingungen[2]); denn in diesen ist die Anzahl der Phasen nur in dem Sinne von Bedeutung, dass wir durch die Bildung der Differenz der Zahl der unabhängigen Bestandteile und der Phasen ein Urteil über die Anzahl der willkürlichen innern Variablen gewinnen können.

### 2. Die Phasenregel in den allgemeinen Systemen von Wasser und Chloraten, resp. Tartraten.

Wir schreiben die Gleichgewichtsbedingungen für ein heterogenes System von $\alpha$ unabhängigen Bestandteilen in $\beta$ Phasen hin:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_1'''} = \cdots = \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_1^{\beta}}$$

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_2'''} = \cdots = \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_2^{\beta}}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_\alpha'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_\alpha''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_\alpha'''} = \cdots = \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_\alpha^{\beta}}.$$

[1]) Loc. cit. § 197. [2]) Loc. cit. § 202.

Denken wir uns in diesem Gleichungssystem zu den vorhandenen Phasen eine neue kristallinische gefügt, wobei wir als Phase hier eine solche ohne Rücksicht auf ihre Selbständigkeit bezeichnen. Diese sei mit einer bereits vorhandenen optisch-inaktiven in Bezug auf alle innern Variablen identisch. Sei $\beta$ die Ordnungszahl der alten, $\beta+1$ die der neuen Phase. Es treten $\alpha-1$ neue Variable, die Konzentrationen in der neuen Phase, auf, die durch ebenso viele Definitionsgleichungen mit den Variablen der Phase $\beta$ verbunden sind:

$$\frac{M_1^{\beta+1}}{M_1^{\beta}} = \frac{M_2^{\beta+1}}{M_2^{\beta}} = \cdots = \frac{M_\alpha^{\beta+1}}{M_\alpha^{\beta}}. \tag{1}$$

Ausserdem müssen folgende $\alpha$ Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_1^{\beta}} &= \frac{\partial \Phi^{\beta+1}}{\partial M_1^{\beta+1}} \\ \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_2^{\beta}} &= \frac{\partial \Phi^{\beta+1}}{\partial M_2^{\beta+1}} \\ &\vdots \\ \frac{\partial \Phi^{\beta}}{\partial M_\alpha^{\beta}} &= \frac{\partial \Phi^{\beta+1}}{\partial M_\alpha^{\beta+1}} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Das Gleichungssystem (1) gewährleistet die Identität der innern Variablen der beiden Phasen und damit auch die Gültigkeit der Gleichungen (2). Es kommen also schliesslich neben $(\alpha-1)$ unabhängigen Variablen ebenso viele neue Gleichungen hinzu, was die Zahl der willkürlichen Variablen, resp. der selbständigen Phasen und den Grad der Bestimmtheit des vorliegenden Gleichgewichts nicht verändern kann.

Im Fall der Tartrate haben wir es, wie wir oben[1]) gesehen haben, im allgemeinen mit drei unabhängigen Bestandteilen zu tun. Wir gehen von einem vierphasigen System aus, das aus inaktivem Racemat, *d*-Tartrat, Lösung und Dampf besteht, und fragen nach der Wirkung des Hinzutretens von *l*-Tartrat. Sei $M_1$ die Masse des Wassers, $M_2$ und $M_3$ diejenige der *d*- und *l*-Verbindung[2]). Für das vierphasige System lauten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} &= \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_1'''} = \frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_1^{IV}} \\ \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} &= \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_2'''} = \frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_2^{IV}} \\ \frac{\partial \Phi'}{\partial M_3'} &= \frac{\partial \Phi''}{\partial M_3''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_3'''} = \frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_3^{IV}} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Diese Abhandlung S. 470. [2]) *d*- und *l*-Verbindung bezeichnen hier die chemischen, nicht die kristallographischen Individuen.

Das System enthält nur völlig voneinander unabhängige Bestandteile und Phasen. Keine der Variablen, keine der Gleichungen kann deshalb aus Symmetriegründen wegfallen und unser Urteil in Bezug auf die Zahl der willkürlichen Variablen verwirren. Die Zahl der Gleichungen ist neun, der Variablen zehn; eine willkürliche Variable bleibt frei, etwa die Temperatur; das Gleichgewicht ist ein vollständig heterogenes. Wir können es realisieren, indem wir bei einer Temperatur, die auf derjenigen Seite des Umwandlungspunktes liegt, auf welcher das Racement beständig ist, zu einer gesättigten Lösung von Racemat *d*-Tartrat bis zur Sättigung hinzufügen.

Jetzt trete als fünfte Phase[1]) *l*-Tartrat hinzu. Man erhält zwei neue innere Variablen, etwa $\frac{M_1^{V}}{M_3^{V}}$ und $\frac{M_2^{V}}{M_3^{V}}$ und zunächst fünf Gleichungen, zwei Definitionsgleichungen und drei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{M_1^{IV}}{M_2^{IV}+M_3^{IV}} = \frac{M_1^{V}}{M_2^{V}+M_3^{V}}, \tag{4}$$

$$\frac{M_2^{IV}}{M_3^{IV}} = \frac{M_3^{V}}{M_2^{V}}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_1^{IV}} = \frac{\partial \Phi^{V}}{\partial M_1^{V}}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_2^{IV}} = \frac{\partial \Phi^{V}}{\partial M_2^{V}}, \tag{7}$$

$$\frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_3^{IV}} = \frac{\partial \Phi^{V}}{\partial M_3^{V}}. \tag{8}$$

(4) und (5) enthalten die Bedingungen der Symmetrie für die vierte und fünfte Phase. (6) ist aus Symmetriegründen ohne weiteres erfüllt. Von (7) und (8) gilt das nicht; aber wenn eine von beiden Gleichungen befriedigt ist, so muss die andere es aus Symmetriegründen auch sein; also eine von beiden ist neben (4) und (5) überflüssig. Es bleiben demnach drei neue Gleichungen übrig, eine mehr, als die Zahl der neuen innern Variablen beträgt. Die Anzahl der willkürlichen innern Variablen sinkt um eins; die *l*-Verbindung ist daher, was zu beweisen war, als eine neue fünfte Phase anzusehen. Wir erhalten so schliesslich zwölf Gleichungen mit zwölf Unbekannten zur Bestimmung des Umwandlungspunktes, und dieser ist deshalb, wie es der Erfahrung entspricht und was herzuleiten war, ein singulärer Temperaturpunkt.

Wie verhalten sich dagegen die Systeme aus Wasser und Natriumchlorat? Wir betrachten auch hier zunächst wieder das vierphasige System: $NaClO_3$ (inaktiv), *d*-$NaClO_3$, Lösung und Dampf. Da wir hier nur zwei unabhängige Variablen haben, so lauten die Gleichge-

[1]) Der Ausdruck ist hier ohne Rücksicht auf die Selbständigkeit der Phase gebraucht.

wichtsbedingungen, wenn $M_1$ die Masse des Wassers, $M_2$ die des Natriumchlorats ohne Rücksicht auf seine Aktivität ist:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_1'''} = \frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_1^{IV}},$$

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'} = \frac{\partial \Phi''}{\partial M_2''} = \frac{\partial \Phi'''}{\partial M_2'''} = \frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_2^{IV}}.$$

Das sind sechs Gleichungen mit sechs Unbekannten; das System ist also nur bei einer singulären Temperatur möglich. Darin liegt ein physikalischer Unterschied gegen das entsprechende System der Tartrate, dass, wie wir gesehen haben, bei jeder Temperatur eines endlichen Intervalls realisiert werden kann. Bei den Chloraten ist das nicht der Fall. Würde man nämlich bei einer beliebigen Temperatur diesseits des Umwandlungspunktes zu einer gesättigten Lösung von inaktivem $NaClO_3$ Kristalle von $d$-$NaClO_3$ fügen, so würden wegen der Identität der Lösungen des aktiven und inaktiven Körpers die Kristalle zur inaktiven Modifikation isotherm überdestillieren. Das kann beim Tartrat deshalb nicht eintreten, weil die Lösungen nicht identisch sind, und eine etwaige Umwandlung der einen Lösung in die andere nach den frühern Erörterungen mit hinreichender Annäherung unendlich langsam eintreten würde. Nur wenn die Löslichkeiten des aktiven und inaktiven Chlorats die gleichen werden, also bei einem singulären Temperaturpunkte, ist das vierphasige System beständig.

Denken wir uns nun $l$-$NaClO_3$ als fünfte Phase (ohne Rücksicht auf ihre Selbständigkeit) hinzugefügt, so ist diese mit der vierten identisch, weil ja hier nur $H_2O$ und $NaClO_3$ unabhängig von seiner Aktivität als unabhängige Bestandteile in Betracht kommen, und deren Konzentrationen aus Symmetriegründen in beiden Phasen die gleichen sind. Unsere einzige neue Variable ist $\frac{M_1^{V}}{M_2^{V}}$; die Definitionsgleichung lautet: $\frac{M_1^{V}}{M_2^{V}} = \frac{M_1^{IV}}{M_2^{IV}}$; dazu kommen die zwei Gleichgewichtsbedingungen: $\frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_1^{IV}} = \frac{\partial \Phi^{V}}{\partial M_1^{V}}$, $\frac{\partial \Phi^{IV}}{\partial M_2^{IV}} = \frac{\partial \Phi^{V}}{\partial M_2^{V}}$, die aber aus Symmetriegründen wegfallen. Es tritt also eine neue Gleichung und eine neue Variable hinzu, was an dem Grad der Vollständigkeit des Gleichgewichts nichts ändert. Es bleibt, was es war, ein $(\alpha + 2)$facher Punkt. Es enthält, was zu beweisen war, nur vier eigentliche Phasen, und das $l$-$NaClO_3$ ist neben dem $d$-$NaClO_3$ nicht als eine besondere Phase anzusehen. Es ist, was der Erfahrung entspricht, nur bei einer singulären Temperatur möglich, dabei aber nicht überbestimmt. Ebenso sind Systeme mit Autoracemisation zu behandeln.

Wegscheider[1]) sucht die Gültigkeit der Phasenregel dadurch herzustellen, dass er in ihrem Ausdruck einen die „thermodynamisch gleichen Phasen" berücksichtigenden Summanden anbringt; nach den hier gegebenen Ausführungen erscheint es vielleicht zweckmässiger, die Erfüllung der Phasenregel vielmehr darin zu suchen, dass die Ableitung, die in gewöhnlichen Fällen zur Regel von Gibbs führt, uns auch noch in den betrachteten Fällen ein richtiges Bild der tatsächlichen Erscheinungen gibt. Will man aber die Phasenregel in einer bestimmten Form aussprechen, so wäre wohl der Hauptwert auf die Tatsache zu legen, dass sie in ihrer ursprünglichen Form gilt, wenn man den Begriff der Phase in einer durch die Plancksche Ableitung notwendig bestimmten Weise modifiziert.

### 3. Die Phasenregel in Tartratsystemen mit inaktiver Lösungsphase.

Wir hatten das Fünfphasensystem der Tartrate bisher nur als Grenzfall des Vierphasensystems betrachtet. Die Verhältnisse stellen sich etwas anders dar, wenn wir es jetzt für sich allein betrachten. Wir haben also das System: Racemat, *d*- und *l*-Form, inaktive Lösung, inaktiver Dampf. Dieser Fall stellt, im Gegensatz zu dem bereits behandelten allgemeinen Fall der Tartrate, ein Gleichgewicht auch im strengen Sinne vor. Dann rechnen die beiden aktiven Modifikationen nur als ein einziger Bestandteil, wie des nähern später auszuführen sein wird.

Es zeigt sich hier also, dass zwei chemische Individuen je nach dem Gesamtsysteme von Phasen, das man betrachtet, bald als zwei, bald als ein unabhängiger Bestandteil angesehen werden müssen. Diese Relativität des Begriffes der unabhängigen Bestandteile rührt daher, dass wir in den praktisch behandelten Gleichgewichtsfällen, wie bereits ausgeführt[2]), vielfach gewisse langsame Umwandlungen vernachlässigen, und dass diese Vernachlässigung eine Vermehrung der Zahl der rechenmässigen unabhängigen Bestandteile bedingt. Wenn wir es dann, wie bei dem jetzt zu betrachtenden Fünfphasensystem, mit einem Fall zu tun haben, in dem wirklich Gleichgewicht gegen die vorher vernachlässigte Umwandlung besteht, so wird eben diese Umwandlung nicht mehr vernachlässigt, und der rechenmässig hinzugefügte neue unabhängige Bestandteil fällt wieder weg.

Unsere Betrachtungen, die sich im Rahmen der Planckschen

[1]) Loc. cit. S. 98.

[2]) Diese Abhandlung S. 468.

Gleichungen halten, sind, wie bereits betont[1]), unabhängig von der schwebenden[2]) Frage nach einer absoluten und allgemein gültigen Definition der Zahl der unabhängigen Bestandteile. Doch möchte ich eine Bemerkung zu diesem Punkte, die ich Herrn Professor Planck verdanke, hier anführen. Von jeder Willkür frei lässt sich die Frage nach der Zahl der unabhängigen Bestandteile nur und immer dann beantworten, wenn es sich um das thermodynamische Gleichgewicht im absolut strengen Sinne handelt. Dann ist nämlich die Zahl der unabhängigen Bestandteile einfach gleich der Zahl der chemischen Elemente. Dass man in letzter Linie auf die Atomarten und nicht die Molekülgattungen zurückgehen muss, zeigt das einfache Beispiel von $H_2O$ als Flüssigkeit und Dampf. Im Dampfraum wird sich nämlich stets eine, sei es auch noch so geringfügige, Dissociation in $2H_2$ und $O_2$ vollziehen, und wegen der verschiedenen Löslichkeit der beiden Gase im Wasser werden diese in jeder der beiden Phasen sich nicht in genau stöchiometrischem Verhältnis vorfinden. Man erzielt aber in vielen Fällen eine Vereinfachung der Betrachtung, wenn man von vornherein aus zufälliger Kenntnis gewisser Eigenschaften des Systems gewisse Beschränkungen einführt (wie z. B., dass zwei Bestandteile in allen Phasen in dem nämlichen Gewichtsverhältnis vorkommen, oder dass gewisse Veränderungen sich unendlich langsam vollziehen). Diese Beschränkung führt zu einer Änderung in der Zahl der unabhängigen Bestandteile.

Wir haben nun zu beweisen, dass der im Eingang dieses Abschnitts betrachtete Fall des Fünfphasensystems ein Gleichgewicht auch im strengen Sinne darstellt. In den inaktiven Phasen (Lösung, Dampf und Racemat) muss gegen eine etwaige Umwandlung einer aktiven Form[3]) in die andere aus Symmetriegründen Gleichgewicht bestehen; denn zu jeder virtuellen Umwandlung wäre stets mit gleichem Rechte die entgegengesetzte zu erwarten, die zu einem dem Produkt der ersten Umwandlung spiegelbildlichen System führen würde.

Um einzusehen, dass auch die beiden aktiven Modifikationen im Gleichgewicht sind, müssen wir nochmals die Frage nach den Kriterien eines wirklichen stabilen Gleichgewichts aufwerfen. Planck[4]) sagt,

---

[1]) Diese Abhandlung S. 468.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. **43**, (1903): Wegscheider, Über den Begriff der unabhängigen Bestandteile S. 89; W. Nernst, Zum Beweise der Gibbsschen Phasenregel, S. 113; Wegscheider, Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile, S. 376; van Laar, Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile, S. 741.

[3]) Hier bezeichnet aktive Form das chemische Individuum.

[4]) Loc. cit. § 199.

dass im Gleichgewichtszustand jede Phase des Systems durch Temperatur, Druck sowie die Konzentrationen der unabhängigen Bestandteile bestimmt ist, d. h. dass alle ihre physikalischen Konstanten dadurch vollständig bestimmt sind. Im Gegensatz dazu wird in einem nicht im chemischen Gleichgewicht befindlichen System, etwa einem Gemisch von Acetylen und Benzol, eine physikalische Konstante, wie die Dichte, bei bestimmten Bedingungen des Drucks, der Temperatur und der Konzentrationen der unabhängigen Bestandteile im Sinne des § 198[1]) nicht einen bestimmten Wert haben, sondern je nach dem augenblicklichen Zustand des Systems (dem Gehalt an Acetylen und Benzol) jeden beliebigen Wert zwischen bestimmten Grenzen annehmen können. Es gibt nun aber auch Fälle wirklichen Gleichgewichts, wo doch gewisse physikalische Konstanten durch die genannten Grössen nur so weit bestimmt sind, dass eine bestimmte endliche Anzahl von Werten derselben existiert, welche dem Gleichgewicht entsprechen. So werden in einem System Eis—Wasser—Dampf beim Fundamentalpunkt, trotzdem Druck, Temperatur und Konzentrationen gleichmässig festgelegt sind, doch drei verschiedene Werte, etwa für die Dichte, auftreten können. Ebenso wird, wenn im Gleichgewicht eine in sich unsymmetrische Phase existenzfähig ist, in der physikalische Konstanten polarer Natur, wie das optische Drehungsvermögen, einen von Null verschiedenen Wert haben, der Zustand des Systems in dem Sinne mehrdeutig sein, dass neben einer bestimmten Gruppe von physikalischen Konstanten auch die Gruppe auftreten kann, in welcher alle polaren Parameter den entgegengesetzten Wert haben. Man kann sich dieser Mehrdeutigkeit dadurch entledigen, dass man z. B. im System Eis—Wasser—Dampf eine sehr kleine Menge irgend einer andern Substanz, etwa Alkohol, als vorhanden annimmt[2]). Dann wird neben Druck und Temperatur für jede Phase noch die Konzentration $c = \frac{\text{Alkohol}}{\text{Wasser} + \text{Alkohol}}$ charakteristisch sein. Gehen wir zur Grenze über, indem wir die Menge des Alkohols gleich Null setzen, so wird zwar $c$ in jeder Phase verschwinden; aber das Verhältnis $\frac{c_{\text{Eis}}}{c_{\text{Dampf}}}$ und $\frac{c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Dampf}}}$ wird einen endlichen, im allgemeinen von eins verschiedenen

[1]) Loc. cit.

[2]) Das rechtfertigt sich auch dadurch, dass wegen der prinzipiell angenommenen Löslichkeit aller Körper ineinander (Planck, loc. cit. § 259) auch das reinste Wasser einen wenn auch noch so geringen Betrag jedes anderen Körpers in sich enthalten wird.

Wert behalten. Man kann dann also wieder behaupten, dass der Zustand jeder einzelnen Phase durch Druck, Temperatur und Konzentrationen eindeutig bestimmt wird. Die $\Phi$ der einzelnen Phasen werden nicht mehr verschiedenartige Funktionen der $p$ (Druck) und $\vartheta$ (Temperatur) sein, sondern gleichartige Funktionen mit Konstanten, die für jede Phase einen andern Wert haben. Ebenso können wir den besondern Charakter der symmetrischen Phasen dadurch wegschaffen, dass wir uns das System in einem, wenn auch noch so schwachen Magnetfelde befindlich vorstellen. Das ist auch insofern zulässig, als wir tatsächlich immer im Felde des Erdmagnetismus sind. Dann wird, wenn für eine Gruppe von polaren Parametern Gleichgewicht besteht, es durchaus nicht mehr aus Symmetriegründen für die entgegengesetzte Gruppe bestehen müssen, und für jeden einzelnen Kristall wird der Zustand wieder eindeutig durch die üblichen Variablen bestimmt sein. Man bemerkt, dass beide Male die Besonderheit des Falles dadurch aufgehoben wird, dass man ihn gerade seiner charakteristischen Eigenschaften beraubt. Im Falle des Wassers ist es nämlich die Existenz gerade eines einzigen unabhängigen Bestandteils, welche die Möglichkeit von Konzentrationsverschiedenheiten aufhebt; sie wird durch Zufügung einer zweiten Substanz in verschwindender Menge, gleichsam als Indikator, wieder hergestellt. Die zweite Singularität beruht auf der innerlichen Symmetrie des Mediums, in dem das Gleichgewicht sich einstellt; ihr wird dadurch abgeholfen, dass man eben diese Symmetrie aufgehoben denkt. Wir sehen zugleich, dass die Stellung zweier enantiomorpher Phasen zu einander, die bei Gleichheit von Druck, Temperatur und Konzentrationen gleiche Werte der nicht-polaren und entgegengesetzt-gleiche Werte der polaren Parameter haben, durchaus nicht eine völlig isolierte in der Thermodynamik ist. Auch bei Systemen aus einem einzigen unabhängigen Bestandteil, also bei Gleichgewichten, die zweifellos rein thermodynamisch zu behandeln sind, gibt es Fälle, wo bei Gleichheit der üblichen Variablen die Parameter der einzelnen Phasen, und zwar diesmal alle, endlich mehrdeutig sind.

Hiernach werden wir berechtigt sein zu sagen, dass sich ein aktiver Tartratkristall im System mit beiden aktiven Modifikationen als Bodenkörper im Gleichgewicht befinden kann, trotzdem er bei gegebener Temperatur, Druck und Konzentrationen des Wassers und Gesamttartrats[1]) mehr als einen Wert für jede physikalische Konstante zulässt,

[1]) Nur diese beiden Bestandteile kommen in einem im strengen Gleichgewicht befindlichen System in Betracht. Vergl. hierzu diese Abhandl. S. 483.

sofern die Zahl dieser Werte nur endlich ist. Wir wissen ja, dass es sich in der Tat nur um die beiden Wertegruppen handelt, in welchen die polaren Parameter die entgegengesetzten Werte haben. Dass sich solch ein Kristall wirklich im Gleichgewicht befindet, wird die thermodynamische Betrachtung zeigen. Wir können nämlich aus unsern Gleichungen herleiten, dass für den betrachteten Fall in allen Phasen das homogene Gleichgewicht eingestellt ist.

Es sei wieder $M_1$ die Masse des Wassers, $M_2$ und $M_3$ diejenige der beiden Tartratmodifikationen[1]). Wir führen als unabhängige Variable ein $M_1$, $S = M_2 + M_3$, $D = M_2 - M_3$; dann gelten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial M_1^{\mathrm{I}}} &= \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial M_1^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial M_1^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial M_1^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial M^{\mathrm{V}}} \\ \frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial D^{\mathrm{I}}} &= \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial D^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial D^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} \\ \frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial S^{\mathrm{I}}} &= \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial S^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial S^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial S^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial S^{\mathrm{V}}} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Seien I, II, III die inaktiven Phasen, IV und V die beiden aktiven Modifikationen[2]). Dann gilt aus Symmetriegründen:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial(-D^{\mathrm{V}})}. \quad (10)$$

Nun ist allgemein:

$$\frac{\partial F}{\partial D} = \frac{\partial F}{\partial(-D)} \frac{d(-D)}{dD} = -\frac{\partial F}{\partial(-D)},$$

und speziell:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} = -\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial(-D^{\mathrm{V}})}. \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = -\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}}. \quad (12)$$

Anderseits ist nach der letzten Gleichung der zweiten Horizontalreihe von (9):

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}}. \quad (13)$$

Durch Kombination von (12) und (13) erhält man:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} = -\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} = 0, \quad (15)$$

[1]) Der Ausdruck bezeichnet hier die chemischen Individuen.

[2]) Der Ausdruck bezeichnet hier die kristallographischen Individuen.

dann geht das Gleichungssystem (9) über in:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial M_1^{\mathrm{I}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial M_1^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial M_1^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial M_1^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial M_1^{\mathrm{V}}} \tag{16}$$

$$\frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial S^{\mathrm{I}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial S^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial S^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial S^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial S^{\mathrm{V}}} \tag{17}$$

und:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{I}}}{\partial D^{\mathrm{I}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{II}}}{\partial D^{\mathrm{II}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{III}}}{\partial D^{\mathrm{III}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} = 0. \tag{18}$$

Eine Änderung von $D$ ohne gleichzeitige Änderung von $S$ und $M_1$ in einer Phase stellt eine Umwandlung der $d$- in die $l$-Form oder umgekehrt dar, ohne dass Substanz in die Phase eintritt oder aus ihr austritt. Die Gleichungsreihe (18) gibt also die Bedingung des homogenen Gleichgewichts an, und die Gleichungen (16) und (17) sorgen dann allein für die Aufrechterhaltung des heterogenen Gleichgewichts. Es scheint, als ob das neue System eine Gleichung mehr enthalte als das System (9) und deshalb überbestimmt sei. Aber es zeigt sich, dass die Einführung der Symmetrie der Phasen IV und V als Bedingung, die uns hier eine neue Gleichung gegeben hat, zugleich auch die Zahl der selbständigen Gleichungen wieder um eine vermindert. Führen wir die Definitionsgleichungen der symmetrischen fünften Phase ein:

$$\frac{D^{\mathrm{V}}}{M_1^{\mathrm{V}}} = -\frac{D^{\mathrm{IV}}}{M_1^{\mathrm{IV}}}, \tag{19}$$

$$\frac{S^{\mathrm{V}}}{M_1^{\mathrm{V}}} = \frac{S^{\mathrm{IV}}}{M_1^{\mathrm{IV}}}. \tag{20}$$

Dann ist ohne weiteres klar, dass die letzten Gleichungen von (16) und (17) aus Symmetriegründen wegfallen. Aus den Symmetriebedingungen folgt, wie wir bereits gesehen haben:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = -\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}}. \tag{12}$$

Ferner ist nach der letzten Gleichung von (18):

$$\frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}} = 0. \tag{21}$$

Aus (12) und (21) folgt:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = 0,$$

also auch:

$$\frac{\partial F^{\mathrm{IV}}}{\partial D^{\mathrm{IV}}} = \frac{\partial F^{\mathrm{V}}}{\partial D^{\mathrm{V}}}. \tag{22}$$

Das ist aber die vorletzte Gleichung der Reihe (18), die demnach neben (19), (20) und (21) überflüssig ist. Die beiden Gleichungen (19) und (20) ersetzen daher drei Gleichungen des Systems (16), (17), (18), näm-

lich die letzten Gleichungen von (16) und (17) und die Gleichung (22). Die Zahl der Gleichungen wird dann gleich der der Variablen, und das System verhält sich wie ein singulärer Punkt, wie es sein muss.

Das System (16), (17), (18) kann so aufgefasst werden, dass die Gleichungen (18) dazu dienen, in den Grössen $F$ der Systeme (16), (17), die zunächst Funktionen von $D$, $S$ und $M_1$ sind, die Variablen $D$ zu eliminieren. Dadurch erscheinen also die charakteristischen Funktionen der einzelnen Phasen als solche einer geringern Anzahl von Variablen. $F$ ist nun aber nicht nur in dem Sinne eine ausschliessliche Funktion von $S$ und $M_1$, dass irgend eine beliebige Relation zwischen $S$, $M_1$ und $D$ besteht, die gestattet $D$ zu eliminieren, die aber auch gerade so gut die Elimination einer andern Variablen zulassen würde; sondern diese Beziehung ist gerade so beschaffen, dass bei eingestelltem homogenem Gleichgewicht eine kleine Verschiebung von $D$ ohne Einfluss auf den Wert von $F$ ist.

Wir können dem System (18) eine Form geben, die die Art dieses Verlustes der unabhängigen Variablen in etwas anderer Weise verdeutlicht. $F$ ist im allgemeinen eine Funktion von $M_1$, $D$ und $S$. Es kann daher nicht allgemein eine Relation von der Form bestehen:

$$F = G(M_1, S) \text{ oder } H(F, M_1, S) = 0;$$

es kann daher auch nicht allgemein die für das Bestehen einer solchen Relation erforderliche Bedingung erfüllt sein, nämlich dass die betreffende Funktionaldeterminante verschwindet. Aber das kann sehr wohl in singulären Fällen geschehen; ein solcher ist nun gerade unser Gleichgewichtsfall. Wir betrachten als unabhängige Variable $M_1$, $D$ und $S$, als Funktionen $F$, $M_1$, $S$[1]). Dann lautet die Funktionaldeterminante:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial M_1} & \frac{\partial F}{\partial S} & \frac{\partial F}{\partial D} \\ \frac{\partial M_1}{\partial M_1} & \frac{\partial M_1}{\partial S} & \frac{\partial M_1}{\partial D} \\ \frac{\partial S}{\partial M_1} & \frac{\partial S}{\partial S} & \frac{\partial S}{\partial D} \end{vmatrix}$$

Nun ist:

$$\frac{\partial M_1}{\partial M_1} = \frac{\partial S}{\partial S} = 1, \quad \frac{\partial M_1}{\partial S} = \frac{\partial M_1}{\partial D} = \frac{\partial S}{\partial M_1} = \frac{\partial S}{\partial D} = 0.$$

Also muss sein:

[1]) Dass diese Funktionen zum Teil mit den Variablen selbst übereinstimmen, ist natürlich ohne Belang.

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial M_1} & \frac{\partial F}{\partial S} & \frac{\partial F}{\partial D} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{\partial F}{\partial D} = 0.$$

Die Bedingung des Verschwindens der Funktionaldeterminante ist also identisch mit der Bedingung (18). Sie bringt aber vielleicht die Natur der Abhängigkeit der Funktion $F$ von den Variablen im homogenen Gleichgewicht deutlicher zum Ausdruck.

Da in unserm Fall Gleichgewicht auch im strengen Sinne vorliegt, tritt für die Zahl der unabhängigen Bestandteile wieder die Definition des § 198[1]) in Kraft; wir haben hier demnach nur zwei unabhängige Bestandteile anzunehmen, wie dies auch die letzten Betrachtungen anschaulich machen. Natürlich muss dann auch die Phasenzahl entsprechend vermindert erscheinen. Phase IV und V zählen zusammen nur als eine einzige Phase. Die Übereinstimmung der Gleichgewichtsbedingungen für beide Phasen kann man z. B. durch die hier[2]) gegebene Erläuterung am Spiegel zeigen, da ja die Lösung inaktiv ist. Wie werden hier so wie beim $NaClO_3$-System, dem sich unser spezielles Tartratsystem infolge der Inaktivität der Lösung ganz analog verhält, zur Auffassung des Falles als eines solchen von zwei unabhängigen Bestandteilen in vier Phasen geführt. Bezüglich des Freiheitsgrades ist das Resultat dasselbe wie bei der frühern Auffassung, wo wir drei Bestandteile in fünf Phasen annahmen.

Dass sich noch zwei verschiedene Auffassungen als nebeneinander möglich herausstellen, liegt an einer gewissen Unbestimmtheit, die dem von uns gebrauchten Begriffe des unabhängigen Bestandteils oder vielmehr dem in seiner Definition vorkommenden Begriff des „Systems" anhaftet. Es wird im allgemeinen nicht darüber entschieden, ob man unter System ein einzelnes bestimmtes Aggregat von Phasen oder eine Mannigfaltigkeit aller möglichen Einzelaggregate verstehen soll, die sich bei Benutzung bestimmter Stoffe aufbauen lassen[3]). Wir haben hier zunächst die zweite Auffassung benutzt. Wir betrachteten *d*-, *l*-Weinsäure und Wasser deshalb als drei unabhängige Bestandteile, weil die Angabe aller drei für die Charakterisierung beliebiger aus ihnen gebildeter Einzelsysteme notwendig ist. Aber es kann sehr wohl vorkommen, und wir haben eben ein Beispiel dafür kennen gelernt, dass

[1]) Siehe diese Abhandlung S. 468.

[2]) Siehe diese Abhandlung S. 467.

[3]) Die zweite Auffassung vertritt z. B. Nernst, Diese Zeitschr. **43**, 113 (1903), und mit ihm van Laar, Diese Zeitschr. **43**, 743 (1903).

ein bestimmtes Einzelsystem einer solchen Gesamtheit im Sinne der Planckschen Definition eine geringere Anzahl von unabhängigen Bestandteilen enthält als die Systeme dieser Gesamtheit im allgemeinen. Legen wir also den ersten Begriff des „Systems" zu Grunde, so ist der Verlust eines Freiheitsgrades beim Übergang von dem Vierphasensystem der Tartrate zu dem Fünfphasensystem (im üblichen Sinne) nicht auf das Auftreten einer neuen Phase, sondern auf den Verlust eines unabhängigen Bestandteiles (infolge der Einstellung des homogenen Gleichgewichts) zurückzuführen.

Über den Freiheitsgrad eines Systems, d. h. über die Differenz der unabhängigen Bestandteile und der selbständigen Phasen belehren uns beide Betrachtungsweisen gleichmässig. So weit es sich, wie meist bei Anwendung der Phasenregel, nur um diesen handelt, sind beide Auffassungen richtig, und ihr Unterschied dürfte daher nur ein solcher der Zweckmässigkeit sein. Die erste Auffassung erscheint insofern zweckmässiger, als hier nicht bloss die genannte Differenz, sondern auch ihr Minuendus und Substrahendus eindeutig bestimmt sind, während diese bei der zweiten Auffassung an einer gewissen Unbestimmtheit leiden; denn wir wissen im allgemeinen nicht, welches die Mannigfaltigkeit von Systemen sein soll, der ein Einzelsystem angehört. Soll etwa bei einem Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, den wir nicht in seine Komponenten spalten können, diese Gesamtheit nur aus den von uns realisierbaren Systemen mit inaktiven Lösungen bestehen, oder sollen auch die aktiven Lösungen mit in Betracht kommen? Sollen also hier die beiden Modifikationen als ein oder als zwei Bestandteile gerechnet werden? Ein System: Wasser—Dampf—Eis kann als Grenzfall eines allgemeinern Systems aus Wasser und irgend einem oder einer grössern Anzahl anderer Körper angesehen werden, etwa als Grenzfall einer verdünnten Alkohollösung. Aus wievielen unabhängigen Bestandteilen besteht dann das System? Anderseits mag es, wenn man nur eine Gesamtheit von Einzelsystemen aus denselben Stoffen in Bezug auf ihren Freiheitsgrad miteinander vergleichen will, zweckmässiger sein, auf Eindeutigkeit zu verzichten und unter der Zahl der unabhängigen Bestandteile die Maximalzahl zu verstehen, die in irgend einem Einzelsysteme dieser Gesamtheit vorkommt. Von diesem Standpunkte aus lassen sich die beiden Auffassungen des Umwandlungspunktes im Tartratsystem folgendermassen charakterisieren. In einem Falle wird derselbe als Spezialfall der Tartratsysteme mit im allgemeinen aktiven Lösungen angesehen, die zu ihrer Beschreibung im Maximum drei unabhängige Bestandteile erfordern. Im andern Falle betrachtet man ihn als Spezialfall von Systemen

mit nur inaktiven Lösungen, bei denen zwei Bestandteile in allen Einzelsystemen zur Beschreibung genügen. Im ersten Falle ist der Übergang vom Vierphasensystem zum Fünfphasensystem mit dem Verlust eines Freiheitsgrades verbunden, weil im Fünfphasensystem die vorher zulässige Aktivität der Lösung nicht mehr möglich ist. Im zweiten Falle ist diese Aktivität schon im Vierphasensystem nicht mehr vorhanden, und es findet daher beim Übergang zum Fünfphasensystem nicht der Verlust eines Freiheitsgrades statt. Dem entspricht, dass die beiden aktiven Phasen bald als zwei, bald als eine Phase gerechnet werden.

### 4. Bedingungen für die Existenz aktiver Phasen.

In dem behandelten Gleichgewichtsfall des Tartratsystems kamen als aktive Phasen nur die festen Kristalle in Betracht. Nun kommen aber in dem allgemeinen Tartratsystem mit drei unabhängigen Bestandteilen auch aktive Lösungen und Dämpfe vor. Diese Phasen zeigen indes einen eigentümlichen Unterschied gegenüber den aktiven Kristallphasen, der mit der vollständigen Mischbarkeit dünner wässriger Lösungen zusammenhängt. Ein aktiver Kristall kann sich im Gleichgewicht mit einem Komplex von lauter inaktiven Phasen befinden. Wir können einen solchen Fall etwa folgendermassen realisieren, wobei wir ein Beispiel wählen, das uns gestattet, das Verhalten einer aktiven Kristallphase mit dem einer aktiven Lösungsphase zu vergleichen. Wir gehen von dem Fünfphasensystem aus: Racemat, *d*- und *l*-Tartrat, Lösung und Dampf. Wir denken uns die Gesamtmasse der *d*- und *l*-Tartratphase auf Null reduziert, wodurch ja die Zusammensetzung und die Gleichgewichtsbedingungen der übrigen Phasen nicht geändert werden. Wir haben dann ein System aus nur inaktiven Phasen, Racemat, Lösung und Dampf. Nun denken wir uns die Zusammensetzung der Racematphase dadurch, dass wir aus ihr *l*-Verbindung entfernen[1]), so weit geändert, dass ihre Zusammensetzung der *d*-Tartratphase beim Umwandlungspunkt entspricht. Wir wissen dann, dass dieser Kristall nach wie vor mit der inaktiven Lösung, die ja schon vorher mit *d*-Tartratkristallen im Gleichgewicht war, auch im Gleichgewicht bleibt. Die aktive *d*-Tartratphase koexistiert in diesem Falle mit der inaktiven Lösung und dem inaktiven Dampf.

Wie verhält es sich aber mit der Inaktivität der Nachbarphasen, die an eine aktive Lösungsphase grenzen? Wir denken uns wieder ein dreiphasiges inaktives System, Racemat, Lösung und Dampf; diesmal

[1]) Streng genommen müssten wir auch die minimale, in der Phase theoretisch vorhandene Wassermenge in geeigneter Weise verändern.

aber nicht bei der Umwandlungstemperatur[1]), sondern auf derjenigen Seite des Umwandlungspunktes, auf welcher das Racemat stabil ist. Wir denken uns nun diesmal die Lösung dadurch aktiviert, dass wir ihr *d*-Verbindung zufügen, aber nicht so viel, dass sie daran gesättigt ist. Im vorigen Falle konnten wir die Konzentrationen der inaktiven Racematphase so verändern, dass trotz ihrer Aktivierung die darüber befindliche Lösung inaktiv blieb. Es wäre denkbar, dass das auch bezüglich der Aktivierung der Lösungsphase[2]) möglich ist; wir wollen sehen, zu was für Folgerungen das führt. Es sei also gerade so viel *d*-Tartrat zu der Lösung gefügt, dass die Racematphase am Boden im Gleichgewicht inaktiv wird. Dann müsste aus Symmetriegründen diese inaktive Racematphase auch im Gleichgewicht sein können mit der zu der aktivierten Lösung enantiomorphen Flüssigkeit, die also gerade so viel *l*-Tartrat im Überschuss enthält wie die erste Lösung *d*-Tartrat. Sind aber zwei Phasen mit einer dritten im Gleichgewicht, so sind sie auch miteinander im Gleichgewicht[3]). Es müssen also die beiden enantiomorphen Lösungen nebeneinander im Gleichgewicht existieren können. Sofern sich aber gleiche Quantitäten von *d*- und *l*-Tartratlösung von gleicher, aber beliebiger Konzentration an Gesamttartrat und gleicher Aktivität miteinander zu einer homogenen, inaktiven Flüssigkeit mischen, ist das erfahrungsgemäss nicht der Fall.

Die Kristalle des Racemats müssen also einen endlichen, wenn auch geringen Überschuss an Tartrat einer Form, wahrscheinlich der in der Lösung überschüssigen *d*-Verbindung, enthalten. Das gilt für beliebig konzentrierte Lösungen, sofern die enantiomorphen Flüssigkeiten miteinander mischbar sind. Da das Racemat ein wohlcharakterisiertes, von der *d*- und *l*-Verbindung deutlich verschiedenes chemisches Individuum ist, finden wir hier in einem Spezialfalle eines Systems, das auch konzentrierte Lösungen enthält, den für Aggregate von verdünnten Lösungen allgemein gültigen Satz bestätigt, dass es Phasen von streng stöchiometrisch bestimmter Zusammensetzung nicht gibt[4]).

### 5. Zu Wegscheiders „Andern denkbaren Abweichungen von der Phasenregel“[5]).

Wir wenden uns jetzt zu der neuen etwaigen, von Wegscheider als denkbar angesehenen Ausnahme von der Phasenregel. Er stellt als

---

[1]) Die Umwandlungstemperatur selbst können wir nicht wählen, weil wir bei ihr die Lösung durch Zufügung von *d*-Kristallen nicht aktivieren könnten; denn bei ihr ist ja eine an Racemat gesättigte Lösung zugleich an den aktiven Komponenten gesättigt. [2]) Dabei müsste diesmal die Racematphase inaktiv bleiben.

[3]) Planck, loc. cit. § 202. [4]) Planck, loc cit. § 259. [5]) Loc. cit. S. 16

Bedingung für die Koexistenz von vier Phasen eines einzigen unabhängigen Bestandteils auf, dass zwischen den auf die vier Phasen bezüglichen Konstanten, die in den Gleichgewichtsbedingungen vorkommen, eine bestimmte Beziehung bestehe. Wenn auch das Zutreffen einer solchen Beziehung für irgend eine Substanz ein seltener Zufall sei, so sei doch kein Grund abzusehen, warum es denn unmöglich sein solle. Hierdurch, meint Wegscheider, würde eine Vermehrung der zulässigen Phasenzahl auch in andern Fällen als den bisher erörterten eintreten, und es wäre so eine weitere Ausnahme von der Phasenregel denkbar. Wir wollen versuchen uns den Fall in seinen Beziehungen zur Phasenlehre etwas näher zu verdeutlichen.

Wir stellen zwei Fälle nebeneinander. Wir betrachten erstens ein Dreiphasensystem aus zwei unabhängigen Bestandteilen, Salz, Lösung und Dampf, bei einem willkürlich herausgegriffenen Temperaturpunkt; zweitens ein Dreiphasensystem eines einzigen unabhängigen Bestandteils, einen singulären Punkt, bei dem zwei Modifikationen mit dem Dampf koexistieren. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass im ersten Fall gerade bei dem gewählten Temperaturpunkt, im zweiten Fall gerade bei dem gewählten Körper und den gewählten Modifikationen eine vierte Phase koexistieren kann? Die Temperaturen, aus denen wir unsere willkürliche Auswahl treffen, mögen ein Intervall von $a$ in irgend einem Masse gemessenen Einheiten umspannen, und zwar möge dies Intervall den kryohydratischen Punkt mit einschliessen. Ist der kryohydratische Punkt der einzige Quadrupelpunkt des Systems, so gibt es nur einen günstigen Fall der Wahl des Temperaturpunktes im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Zahl der möglichen Fälle ist gleich der aller in dem Intervall $a$ enthaltenen Zahlen[1]), nicht nur der ganzen, sondern auch der gebrochenen, nicht nur der rationalen, sondern auch den irrationalen, nicht nur der algebraischen, sondern auch der transcendenten. Sie sei $b$, wobei $b$ jedenfalls eine unendlich grosse Zahl von einer sehr hohen Art der Unendlichkeit ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass der willkürlich gewählte Temperaturpunkt gerade der kryohydratische sei, ist also $= \frac{1}{b}$.

Für den Fall eines einzigen unabhängigen Bestandteils denken wir

[1]) Die Zusammenfassung einer unendlichen Menge von Punkten zu einer Gesamtheit, die wir hier vornehmen müssen, und die Unterscheidung der verschiedenen Arten der Unendlichkeit einer Menge von Punkten gehört mathematisch in das Kapitel von den „Punktmengen“ (siehe z. B. Pascal, Repertorium der höhern Mathem. I, 9).

uns die Gleichung[1]) zwischen den Konstanten der vier Phasen auf Null reduziert. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit dafür, dass gerade für das gewählte Paar von polymorphen Modifikationen und gerade bei dem betreffenden Körper diese Gleichung durch die Konstanten irgend einer dritten Modifikation und des gemeinsamen Dampfes streng erfüllt wird. Die aus den Konstanten gebildete Funktion, die Null werden soll, kann im allgemeinen irgend welche Werte in einem endlichen Intervall zu beiden Seiten der Null annehmen. Sei die Zahl dieser Werte gleich $c$, wobei $c$ wieder eine unendlich grosse Zahl ist; und zwar wird $c$ sich von $b$, das ja auch die Menge der in einem endlichen Intervall enthaltenen Zahlen angibt, nur durch einen endlichen Faktor unterscheiden können. Der Wert der Funktion der Konstanten wird wegen der Diskontinuität[2]) der physikalischen Eigenschaften beim Übergang von einem chemischen Individuum zum andern für jedes Tripel von Modifikationen ein anderer sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebig herausgegriffenes Tripel eines beliebig herausgegriffenen Körpers sie gerade zu Null macht, wird daher $= \frac{1}{c}$ sein.

Wie gross ist aber die Wahrscheinlichkeit dafür, dass irgend einer der Temperaturpunkte des zulässigen Intervalls mit dem kryohydratischen Punkte übereinstimmt? Die Wahrscheinlichkeit, dass unter einer Anzahl von voneinander unabhängigen Ereignissen irgend eines eintritt, ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse[3]). Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist daher gleich $\frac{1}{b} + \frac{1}{b} + \cdots$, so viel Summenglieder, wie es Temperaturpunkte im Intervall $a$ gibt, nämlich $b$; die Wahrscheinlichkeit ist $\frac{b}{b} = 1$; es ist gewiss, dass bei irgend einer Temperatur ein kryohydratischer Punkt existiert.

Wie gross ist hingegen die Wahrscheinlichkeit, dass für irgend drei polymorphe Modifikationen und ihren gemeinsamen Dampf bei irgend einem Körper die betreffende Relation zwischen den Konstanten zufällig erfüllt ist? Sei $e$ die Zahl der überhaupt möglichen chemischen Individuen; die Zahl der polymorphen Modifikationen des chemischen Individuums mit der Ordnungszahl $\nu$ sei $f_\nu$. Die Zahl der Kombinationen ohne Wiederholung[4]) dieser $f_\nu$ Modifikationen zu je drei ist

[1]) Es handelt sich um die Gleichung, die die von Wegscheider postulierte Beziehung zwischen den Konstanten ausdrückt.

[2]) Vergl. auch diese Abhandlung S. 490.

[3]) Siehe z. B. Baltzer, Elemente der Mathematik I, 183.

[4]) Siehe z. B. Baltzer, Elemente der Mathematik I, 137.

$= \binom{f_\nu}{3}$; die Wahrscheinlichkeit, dass irgend eine dieser Kombinationen die geforderte Relation genau erfüllt, ist:

$$\frac{\binom{f_\nu}{3}}{c};$$

die Wahrscheinlichkeit, dass irgend ein Modifikationentripel irgend eines der $c$ chemischen Individuen dies tut, ist:

(33) $$W = \sum_{\nu=1}^{\nu=c} \frac{\binom{f_\nu}{3}}{c}.$$

Ueber die Zahl der polymorphen Modifikationen eines Körpers haben wir keine theoretische Vorstellung; erfahrungsgemäss ist sie aber nur klein. Für die Anzahl der chemischen Verbindungen überhaupt können wir zur Zeit nur eine obere Grenze durch folgende Bedingungen festsetzen. Erstens muss nach unsern Anschauungen jede Verbindung aus einer endlichen, verhältnismässig kleinen Anzahl von Elementen zusammengesetzt sein; ferner muss entsprechend dem die Atomtheorie begründenden Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen die Anzahl der Atome eines Elementes im Molekül durch eine ganze Zahl ausgedrückt werden; ausserdem muss die Zahl dieser Atome sowie die Art ihrer Zusammenstellung zu Isomeren den Forderungen der Valenztheorie genügen. Das sind nach der Auffassung der Strukturchemie notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen für die Existenz einer chemischen Verbindung[1]). Sie können also nur eine obere Grenze für die Anzahl der möglichen chemischen Verbindungen geben, die durch die Erkenntnis weiterer notwendiger Existenzbedingungen weiter hinab gedrückt werden kann.

Aber wir können sicher sein, dass, wenn für das System aller denkbaren chemischen Verbindungen sich die Wahrscheinlichkeit des gewünschten Zusammentreffens als verschwindend klein ergibt, dies a fortiori auch von den wirklich darstellbaren chemischen Verbindungen gilt. Die Berechnung der Anzahl der Verbindungen von verschiedener Bruttoformel ist eine Aufgabe der elementaren Kombinatorik; die Berechnung der Zahl der Isomeren einer bestimmten Formel gehört nach Gordan und Alexejeff[2]) in die Invariantentheorie, ist aber zur Zeit nicht allgemein lösbar.

[1]) Von Molekülverbindungen, wie manchen Hydraten, die der Valenztheorie nicht folgen, ist hier abgesehen worden, um so mehr, als solche Verbindungen sich kaum jemals unzersetzt vergasen lassen werden und deshalb im allgemeinen als Systeme aus mehrern unabhängigen Bestandteilen anzusehen sind.

[2]) Gordan und Alexejeff, Diese Zeitschr. **35**, 610 (1900). — Alexejeff, Diese Zeitschr. **38**, 751 (1900).

Aber man kann sich auch ohne Durchführung dieser Rechnung davon überzeugen, dass nach unsern herrschenden Anschauungen der von Wegscheider in Betracht gezogene Fall kaum eintreten kann. Nach den herrschenden Anschauungen ist die Veränderung des Wertes einer physikalischen Konstanten beim Übergang von einem chemischen Individuum zum andern immer eine sprunghafte[1]). Wenn wir also die Werte einer physikalischen Konstanten, etwa des Schmelzpunktes, sämtlicher möglichen chemischen Verbindungen auf eine Linie auftragen, so werden zwischen je zwei Schmelzpunkten stets eine unendliche Menge von Punkten der kontinuierlichen Zahlenreihe liegen müssen, auch wenn die Zahl der chemischen Verbindungen eine unendliche ist; ihre Anzahl wird eben von einer niedern Art unendlich sein müssen als die Anzahl aller denkbaren Zahlen des Intervalls, in dem die Schmelzpunkte liegen. Da wegen der erfahrungsgemäss kleinen, endlichen Anzahl der Modifikationen einer Substanz der Zähler von $W$ (33) von derselben Art unendlich ist wie $e$, und der Nenner von $W$ ebenfalls die Anzahl der Zahlen eines endlichen Intervalles darstellt, wird dann auch $W$ selbst verschwinden müssen; d. h. der Fall wird im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung unmöglich sein.

Hier scheint ein Einwand möglich. Denken wir uns drei Modifikationen irgend eines Körpers; eine von ihnen sei mit jeder der beiden andern und dem gemeinsamen Dampf zu einem Dreiphasensystem vereinigt. Die Systeme werden dann im allgemeinen eine verschiedene Temperatur besitzen. Ist aber die Anzahl der chemischen Verbindungen unendlich (und nach unsern heutigen strukturchemischen Anschauungen ist nicht abzusehen, warum das nicht der Fall sein sollte), so werden wir Körper finden, bei denen diese Differenz der Temperaturen immer kleiner und schliesslich beliebig klein wird. Daraus könnte man folgern, dass es in der Tat stabile Vierphasensysteme eines einzigen Bestandteils gibt. Wir können ja auch etwa den kryohydratischen Punkt niemals genau erreichen; niemals können wir bei einem wirklich ausführbaren Versuch die Dampfdrucke über Eis, Salz und Lösung wirklich genau gleich machen; wir können die Differenz nur bei Verfeinerung der Methoden beliebig klein werden lassen. Trotzdem halten wir die Existenz eines kryohydratischen Punktes dadurch für

[1]) Vergl. z. B. die von Planck (l. c. S. 203) auf Grund der Entropie einer Gasmischung gezogenen Schlüsse. Auch Meyerhoffer (Die Phasenlehre und ihre Anwendungen. Leipzig und Wien 1893) betont (S. 72), dass die Zahl der Proportionen, in denen zwei Elemente zusammentreten, eine diskontinuierliche Reihe bilden muss.

bewiesen. Warum sollen also Vierphasensysteme, in denen wir durch Wahl immer neuer chemischer Individuen die Differenz der Dampfdrucke in den beiden Dreiphasensystemen immer kleiner machen können, nicht auch den Beweis für die genaue Existenz des in Frage stehenden Gleichgewichts liefern? Hier aber zeigt sich ein eigentümlicher Unterschied in der Art, wie sich ein System verändert, wenn diese Änderung durch Variation des Wertes einer kontinuierlich veränderlichen physikalischen Grösse, wie der Temperatur, oder durch Änderung der chemischen Zusammensetzung hervorgebracht wird. Dieser Unterschied bleibt auch dann noch bestehen, wenn die Anzahl der chemischen Individuen eine unendliche ist. Wir wollen uns diesen Unterschied näher zu verdeutlichen suchen.

Denken wir uns in dem Dreiphasensystem: Salz, gesättigte Lösung, Dampf, die Konzentration der gesättigten Lösung oder irgend eine andere innere Variable als Funktion der Temperatur dargestellt, so erhalten wir eine stetige Funktion, geometrisch gesprochen eine zusammenhängende Kurve. Wenn also die Temperatur sehr nahe dem kryohydratischen Punkte liegt, so wissen wir, dass auch alle andern innern Variablen des Systems ihren dem Quadrupelpunkt entsprechenden Werten sehr nahe liegen werden; wenn demgemäss in dem nicht genau stabilen Vierphasensystem Eis, Salz, Lösung, Dampf bei einer Temperatur sehr nahe dem kryohydratischen Punkte die Konzentrationen des Wassers in der Eis- und Salzphase ausserordentlich stark verschieden sind[1]), werden sie das im genauen Gleichgewichte auch noch sein, da sie sich als stetig veränderliche Temperaturfunktionen bei dieser kleinen Verschiebung der Temperatur nur noch wenig ändern. Wir werden demnach sicher sein, dass, wenn in beliebiger Nähe des Gleichgewichtspunktes zwei durch erheblich verschiedene Konzentrationen der unabhängigen Bestandteile als verschieden charakterisierte Phasen bestehen, dies in dem Punkte selbst auch noch der Fall sein wird. So kann uns die Phasenzahl in beliebiger Nähe des Gleichgewichts über diejenige im Gleichgewicht selbst informieren.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Dreiphasensystemen aus einem einzigen unabhängigen Bestandteil, wenn die chemische Veränderlichkeit dazu benutzt werden soll, um die Koexistenz einer vierten Phase zu ermöglichen. Denken wir uns für alle Tripel von Modifikationen, die sich durch Kombination der polymorphen Formen jeder einzelnen möglichen chemischen Verbindung bilden lassen, den Wert

[1]) Das ist in der Tat der Fall; im Eis ist sie nahe $= 1$, im Salz nahezu $= 0$ (vergl. hierzu die Definition der „Konzentration“ Planck, loc. cit. § 237).

der Funktion der auf die vier Phasen bezüglichen Konstanten[1]) bestimmt und auf die $X$-Achse eines Koordinatensystems aufgetragen; sei also $x$ der Wert dieser Funktion. Wegen der unendlichen Anzahl chemischer Verbindungen werden dieser Punkte zwar unendlich viele sein, aber sie werden trotzdem die Linie nur diskontinuierlich ausfüllen. Sie bilden also eigentlich nicht ein Intervall einer stetig veränderlichen Grösse, sondern eine Punktmenge im Sinne der bereits[2]) angeführten Theorie. Denken wir ferner auf der $Y$-Achse den Wert einer beliebigen physikalischen Konstanten, etwa des Brechungsexponenten, eines jeden der Individuen des Modifikationentripels angegeben. Dann erhalten wir wieder durch Konstruktion der Funktionalpunkte eine unendliche Punktmenge, diesmal eine solche von zwei Dimensionen[3]). Zu jedem Abscissenpunkte werden dann drei im allgemeinen endlich voneinander verschiedene Ordinatenpunkte gehören, da ja die Brechungsexponenten dreier Modifikationen derselben Substanz im allgemeinen endlich verschieden sind. Dies gilt auch noch von Tripeln, die dem Nullpunkte ($x = 0$), der dem Gleichgewicht entspricht, beliebig nahe liegen. Es wird also tatsächlich Systeme geben, die dem Gleichgewicht beliebig nahe kommen, d. h. in denen die Dampfdrucke der drei Modifikationen beliebig wenig voneinander verschieden sind, und in denen doch vier deutlich verschiedene Phasen existieren. Aber die Existenz solcher Zustände beweist nicht, wie im vorigen Falle, die Existenz eines genauen vierphasigen Gleichgewichts. Denn wenn wir jetzt noch die sehr kleine Änderung von $x$ vornehmen, die seinen Wert in den Punkt Null überführt, so wird die Differenz der Brechungsexponenten je zweier Modifikationen des Tripels durchaus nicht von derselben Grössenordnung bleiben müssen, wie sie vorher war; die Brechungsexponenten sind eben keine stetigen Funktionen von $x$, sondern bilden nur eine zweidimensionale Punktmenge, an die die Forderung der Stetigkeit nicht zu stellen ist. Vielmehr werden wir nach den Ausführungen über die Wahrscheinlichkeit des Falles[4]) erwarten dürfen, dass sich bei diesem Uebergang zwei Ordinatenpunkte miteinander vereinigen werden; zwei Modifikationen des Tripels werden miteinander identisch werden; d. h. es werden nur zwei Modifikationen und neben ihnen allenfalls ein zweiter Kristall einer von ihnen mit dem Dampf koexistieren können.

Wir kommen hiernach zu folgender Ansicht bezüglich der von Wegscheider aufgeworfenen Frage. Die Diskontinuität der chemi-

---

[1]) Diese Abhandlung S. 488. [2]) Diese Abhandlung S. 487.
[3]) Pascal, loc. cit. S. 9. [4]) Diese Abhandlung S. 490.

schen Eigenschaften[1]) schliesst es aus, dass ein einziger Bestandteil in vier Phasen streng im Gleichgewicht existieren kann. Sollte es aber auch gelingen, den Fall mit beliebiger Annäherung zu realisieren, so würde das nicht wie im Falle des kryohydratischen Punktes irgend etwas für die Beschaffenheit des wirklichen Gleichgewichts beweisen.

Im Grunde ist die Aufstellung eines besondern Falles, in dem infolge der chemischen Natur des unabhängigen Bestandteils eine Phase mehr existieren könnte, die Einführung der chemischen Natur des unabhängigen Bestandteils als thermodynamische Variable. In ähnlicher Weise hat bereits Bancroft[2]) bei galvanischen Elementen die elektromotorische Kraft, die ein arbeitsfähiges Element im Gleichgewicht hält, als Variable eingeführt und damit Systeme von $(\alpha + 3)$ Phasen als möglich erhalten. Nach den vorangehenden Betrachtungen ist aber diese Einführung unzulässig, sofern es sich, wie wahrscheinlich, als unmöglich erweist, ein Intervall von Werten einer physikalischen Konstanten kontinuierlich mit verschiedenen chemischen Individuen auszufüllen.

Sollte sich aber bei Durchführung der invariantentheoretischen Rechnung[3]) und der Vervollständigung unsers chemischen Systems herausstellen, dass die aus der angenommenen Diskontinuität der chemischen Eigenschaften gefolgerte Höchstzahl der chemischen Individuen zu niedrig gegriffen ist, so kann allerdings die Wahrscheinlichkeit[4]) $W$ des Wegscheiderschen Falles einen endlichen Wert erhalten. Dann wird aber die Zahl der chemischen Individuen gross genug sein müssen, um eine endliche Strecke kontinuierlich auszufüllen, und die chemische Veränderlichkeit wird den Charakter einer thermodynamischen Variablen gewinnen. Die Vermehrung der Phasenzahl erklärt sich dann im Sinne der Planckschen Ableitung durch eine Vermehrung der innern Variablen. Darin liegt ebensowenig ein Widerspruch gegen die Phasenregel, als wenn man durch Betrachtung von Systemen in einem homogenen magnetischen Felde bestimmter Intensität eine Vermehrung der freien Variablen und damit der Phasen erzielen sollte.

Ihre eigentümliche Unstetigkeit würden die Funktionen dieser neuen Variablen freilich auch dann noch beibehalten. Denken wir uns etwa durch systematische Aufstellung[5]) des vollständigen Systems

---

[1]) Vergl. diese Abhandlung S. 490. [2]) Journ. Phys. Chem. **2**, 428 (1898).

[3]) Vergl. diese Abhandlung S. 489.

[4]) Vergl. diese Abhandlung S. 489 (Gleichung 33).

[5]) Alexejeff, Diese Zeitschr. **38**, 751 (1901). (Dieselbe ist zur Zeit aus Mangel an invariantentheoretischen Methoden noch nicht ausführbar.)

der chemischen Verbindungen die sämtlichen unendlich vielen Zahlen einer endlichen Strecke chemischen Individuen eindeutig zugeordnet, so kann in Systemen mit einer einzigen freien Variablen irgend eine andere thermodynamische Zustandsgrösse als eine unter Umständen auch mehrdeutige Funktion dieser neuen Variablen dargestellt werden. Es sei z. B. wieder ein Dreiphasensystem eines einzigen unabhängigen Bestandteils gegeben; dann werden wir durch Festlegung des chemischen Individuums, das es bilden soll, die andern Zustandsgrössen, Druck und Temperatur, endlich-deutig fixieren. Die Wahl des chemischen Individuums bestimmt nämlich eine bei einer endlichen Anzahl von Modifikationen endliche Anzahl von Dreiphasensystem und also auch eine endliche Anzahl von Umwandlungsdrucken und Umwandlungstemperaturen. Die Umwandlungstemperaturen werden also als eine mehrdeutige Funktion der chemischen Variablen dargestellt werden können. Es müssen aber durchaus nicht irgend zwei Umwandlungstemperaturen zweier Nachbarpunkte der unabhängigen Variablen sich stetig aneinander schliessen; sie werden vielmehr im allgemeinen alle noch immer eine endliche Differenz zeigen. Die zweidimensionale Punktmenge, welche den Zusammenhang der chemischen Veränderlichkeit mit einer physikalischen Variablen ausdrückte[1]), geht hier also zwar in eine funktionale Beziehung über, in der jedem Abscissenpunkte mindestens eine reelle Ordinate entspricht. Aber die erhaltene Funktion ist nicht stetig wie eine solche, die den Zusammenhang zweier physikalischen Variablen ausdrückt, sondern vielmehr in allen unendlich vielen Punkten einer endlichen Strecke unstetig; es ist im Sinne der Lehre von den stetigen Funktionen eine total (linear) unstetige Funktion[2]).

**Zusammenfassung.**

1. Alle phasentheoretischen Eigentümlichkeiten von Systemen, die optisch-aktive Verbindungen enthalten, lassen sich rein thermodynamisch der Erfahrung entsprechend darstellen. Die Phasenregel bleibt hier in dem Sinne bestehen, dass die von Planck durchgeführte Ableitung auch in diesen Fällen noch im stande ist, uns eine eindeutige und richtige Antwort auf die Frage nach dem Freiheitsgrade der Systeme zu geben. Auch lässt sie sich in ihrer ursprünglichen Form aufrecht erhalten, wenn man die Definition der Phase und der unabhängigen Bestandteile in einer nicht willkürlichen, sondern durch die Plancksche

[1]) Vergl. diese Abhandlung S. 492.
[2]) Pascal, loc. cit. S. 22.

Ableitung notwendig bestimmten Weise abändert. Die einzelnen Fälle werden danach unterschieden, ob wirklich Gleichgewicht gegen eine virtuelle Umwandlung einer Modifikation in die andere besteht, oder ob diese wegen ihrer Langsamkeit nur vernachlässigt wird. Im ersten Falle, wie beim Natriumchlorat und andern Köpern, die nur inaktive Lösungen bilden, sind die aktiven Formen als ein, im zweiten Falle, bei intramolekular-aktiven Körpern ohne Autoracemisation, als zwei unabhängige Bestandteile anzusehen. Doch tritt auch bei Substanzen der letzten Art bei Anwesenheit beider Modifikationen als Bodenkörper ein strenger Gleichgewichtsfall auf. Dieses nonvariante System des Grenzfalls kann dann sowohl als ein solches von zwei unabhängigen Bestandteilen in vier Phasen wie von drei unabhängigen Bestandteilen in fünf Phasen angesehen werden.

2. Aus der Tatsache der Mischbarkeit zweier entgegengesetzt-aktiver Lösungen werden einige thermodynamische Schlüsse bezüglich der thermodynamischen Verschiedenheit enantiomorpher Substanzen[1]) und der Aktivität von Phasen, die mit aktiven Lösungen in Berührung sind[2]), gezogen.

3. Es wird zu zeigen versucht[3]), dass das Eintreten einer von Wegscheider als denkbar angesehenen neuen Ausnahme von der Phasenregel mit der Anzahl der überhaupt möglichen chemischen Verbindungen zusammenhängt. Je nachdem diese von derselben Art der Unendlichkeit ist wie die Anzahl der in einer endlichen Strecke enthaltenen Punkte oder von einer niedern, wird die Wahrscheinlichkeit des Ausnahmefalls einen endlichen Wert haben oder verschwinden. Im zweiten Falle bleibt natürlich die Phasenregel gültig. Aber auch im ersten stellt sich kein Widerspruch zu ihr ein; es tritt dann nämlich die chemische Veränderlichkeit des Systems als eine neue Variable auf, die eine Vermehrung der Phasenzahl im Sinne der Phasenregel gestattet.

Es wird hierbei auf gewisse Eigentümlichkeiten der chemischen Veränderlichkeit gegenüber einer veränderlichen physikalischen Grösse hingewiesen.

---

[1]) Vergl. diese Abhandlung S. 466. [2]) Vergl. diese Abhandlung S. 486.
[3]) Vergl. diese Abhandlung S. 486 u. flg.

Berlin, Juni 1903.

# Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile. II.

Von

**Rud. Wegscheider.**

Die Stellungnahme des Herrn van Laar[1]) gegenüber meinen Bemerkungen über den Begriff der unabhängigen Bestandteile[2]) nötigt mich, nochmals auf den Gegenstand zurückzukommen. Wenn Herr van Laar sagt, ich könne in dem Lehrbuch von Roozeboom alles finden, was in dieser Hinsicht Aufklärung bringen könne, so muss ich diese Belehrung als überflüssig ablehnen. Dieses ausgezeichnete Buch, welches jeder Bearbeiter der Phasenlehre berücksichtigen muss, gleichgültig, ob er in allen Dingen mit der Auffassung Roozebooms einverstanden sein mag oder nicht, kenne ich ziemlich gut, ja vielleicht besser als Herr van Laar. Wenigstens weicht van Laar hier und da von den Anschauungen Roozebooms ab, ohne darüber ein Wort zu verlieren. Ich verweise Herrn van Laar auf die von mir bereits zweimal citierten Erörterungen Roozebooms[3]). Auf Seite 35 sagt letzterer: „Unter gewissen beschränkenden Bedingungen können diese (d. h. di- und plurivariante Systeme) sich jedoch als monovariante verhalten.“ Wenn ein divariantes System sich als monovariantes verhält, liegt offenbar eine Abweichung von der Phasenregel vor, und das ist wohl auch die Meinung Roozebooms. Denn er gibt die betreffenden Erörterungen unter der Überschrift „Einschränkungen der Phasenregel bei di- und plurivarianten Systemen.“ Herr van Laar erklärt dagegen: „Die Phasenregel trifft immer zu.“ Ich verweise ihn ferner auf Seite 18 des Roozeboomschen Buches[4]), wo dieser ausdrücklich erklärt, dass man in einem aus reinem Salmiak aufgebauten System einen unabhängigen Bestandteil annehmen kann. Macht man diese Annahme, so kann man nicht gleichzeitig zwei Behauptungen van Laars anerkennen, nämlich die, dass die Phasenregel immer zutrifft, und dass das erwähnte System zwei Freiheiten hat. Denn bei zwei

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 741 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **43**, 89, 376 (1903).

[3]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre I, 34—38.

[4]) Siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 509 oben.

Phasen, zwei Freiheiten und einem Bestandteil ist eben die Phasenregel nicht erfüllt. Es mag Herrn van Laar überlassen bleiben, nachzuweisen, dass er sich trotzdem mit Roozeboom in völliger Übereinstimmung befindet.

Über den grössten Teil der sachlichen Erörterungen van Laars[1]) brauche ich kein Wort zu verlieren, da sie nur allgemein bekannte und von niemand bestrittene Wahrheiten enthalten.

Erst von Seite 743, Zeile 17 von oben an beschäftigt sich Herr van Laar mit Erscheinungen, hinsichtlich deren Meinungsverschiedenheiten bestehen, und die Roozeboom als Einschränkungen der Phasenregel bezeichnet hat. Ich kann die Berechtigung der Einwürfe van Laars gegen meine Auffassung nicht anerkennen und will dies im folgenden begründen.

### Systeme aus $NH_3$ und HCl.

Der wesentliche Punkt der Ausführungen van Laars ist der, dass er in einem System aus $NH_3$ und $HCl$ mit zwei Phasen immer zwei Freiheiten annimmt, gleichgültig, ob diese Bestandteile in äquivalenten oder nicht äquivalenten Mengen vorhanden sind. Nach ihm sind also diese beiden Fälle der Phasenregel gegenüber völlig gleichartig. Ob diese Auffassung zweckmässig ist, lehrt eine rein naturwissenschaftliche Betrachtung der beiden Fälle.

Denken wir uns bei konstanter Temperatur ein Mol $NH_4Cl$ in einem veränderlichen Volumen eingeschlossen. Die Änderung des Volumens soll nur derart erfolgen, dass beim Gleichgewicht zwei Phasen bestehen bleiben. Alle so erhaltenen Gleichgewichte zeigen genau dieselbe Beschaffenheit der Phasen, nämlich dieselbe Beschaffenheit der festen Phasen und dieselbe Zusammensetzung, sowie denselben Druck der Gasphase. Nur die Mengen der Phasen ändern sich bei der Volumenänderung. Dieses System entspricht also in ausgeprägtestem Masse der Beschreibung, welche Roozeboom in dem erwähnten Buche (Seite 28 ff.) für die monovarianten Systeme (Systeme mit einem Freiheitsgrade) gibt. U. a. sagt er (Seite 29): „Eine Volumenänderung bewirkt also eine Umwandlung der Phasen, wobei wieder nur ihre Mengen, aber nicht ihre Eigenschaften sich ändern.“ Das betrachtete System entspricht auch durchwegs der Beschreibung, die van Laar selbst von den Systemen mit einer Freiheit gibt[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 741 (1903), Zeile 17 von oben („Die Sachlage ist . . .“) bis Seite 743, Zeile 16 von oben und Seite 744, Zeile 2 von oben bis zum Schluss.

[2]) Lehrbuch der mathematischen Chemie, S. 217 u. 220. Leipzig, Barth 1901.

Denken wir uns ferner bei derselben konstanten Temperatur ein System, welches in einem innerhalb der erwähnten Grenzen veränderlichen Volumen 2 Mole $NH_3$ und 1 Mol $HCl$ enthält. Gehen wir von einem sehr grossen Volumen aus, in dem der feste Salmiak fast völlig verdampft ist, so haben wir eine Gasphase, die $NH_3$ und $HCl$ fast im Verhältnis 2 : 1 enthält. Verkleinern wir das Volumen, so findet Ausscheidung von festem Salmiak statt. Hierdurch werden der Gasphase $NH_3$ und $HCl$ in äquivalenten Mengen entzogen. Das Mengenverhältnis in der Gasphase verschiebt sich daher immer mehr zu Gunsten des $NH_3$[1]); bei sehr kleinen Volumen ist das $NH_3$ in der Gasphase in grossem Überschuss. Gleichzeitig steigt der Druck. Es kann gar keine Frage sein, dass das System nach der üblichen Bezeichnungsweise als ein divariantes zu betrachten ist.

Rechnerisch steht die Sache so. Die im System enthaltenen Molenzahlen von $NH_3$ und $HCl$ seien $n_1$ und $n_2$ (wo $n_1 > n_2$), die in der Gasphase enthaltenen $n_1'$ und $n_2'$, die in der festen Phase enthaltenen (welche notwendig gleich sind) $n$. Ferner sei $p$ der Gesamtdruck, $v$ das Volumen der Gasphase, $K$ die Gleichgewichtskonstante bei der herrschenden Temperatur. Dann ist $n_1 = n_1' + n$, $n_2 = n_2' + n$ (oder $n_1 - n_1' = n_2 - n_2'$) und $\frac{n_1' n_2'}{v^2} = K$. Setzt man $\frac{n_1 - n_2}{2} = a$, so folgt:

$$n_1' = a + \sqrt{a^2 + Kv^2}, \quad n_2' = -a + \sqrt{a^2 + Kv^2},$$

$$p = \frac{RT}{v}(n_1' + n_2') = 2RT\sqrt{\frac{a^2}{v^2} + K}.$$

Für das Mengenverhältnis in der Gasphase erhält man:

$$\frac{n_1'}{n_2'} = 1 + \frac{2a^2}{Kv^2} + 2a\sqrt{\frac{1}{Kv^2}\left(1 + \frac{a^2}{Kv^2}\right)}.$$

Das grösste Volumen, für welches diese Formeln anwendbar sind (oder das Volumen, bei dem die feste Phase eben verschwindet), ist gegeben durch $v^2 = \frac{n_1 n_2}{K}$.

Druck und Zusammensetzung der Gasphase sind im allgemeinen von $v$ abhängig. Für $n_1 = n_2$ ($a = 0$) werden sie jedoch von $v$ unabhängig.

Das System aus nicht äquivalenten Mengen von $NH_3$ und $HCl$ verhält sich also ganz verschieden von dem System aus äquivalenten Mengen. Letzteres lässt bei gegebener Temperatur nur Gleichgewichte zu, die sich zwar durch die Massen der Phasen, aber nicht durch ihre Beschaffenheit (Druck, Zusammensetzung) unterscheiden; ersteres dagegen lässt (auch ohne Variation der Gesamtmassen) bei gegebener Temperatur Gleichgewichte zu, die sich durch Beschaffenheit der Phasen (Druck, Zusammensetzung der Gasphase) unterscheiden. Kurz, es handelt sich um den wesentlichen Unterschied zwischen vollständigen und unvollständigen Gleichgewichten.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 509.

Dieser in die Augen springende Unterschied findet in der von van Laar gegebenen Darstellung keinen Ausdruck. Sie reisst völlig ähnliche Fälle (Eis-Dampf, Salmiak-Dampf) auseinander, um letztern mit einem wesentlich verschiedenen (Salmiak mit überschüssigem $NH_3$) zusammenzukoppeln. Darum genügt sie, wenn sie auch formal richtig ist, nicht den naturwissenschaftlichen Bedürfnissen. Vielmehr nimmt das System aus äquivalenten Mengen unter den möglichen Systemen verschiedener Zusammensetzung wirklich eine ausgezeichnete Stellung ein; dieser kann nur Rechnung getragen werden, wenn man entweder bei äquivalenten Mengen die Zahl der unabhängigen Bestandtteile anders wählt als bei nichtäquivalenten, oder wenn man für äquivalente Mengen mit Roozeboom eine Einschränkung der Phasenregel aufstellt.

### Zur Thermodynamik der Phasenregel.

Wenn, wie gezeigt, die van Laarsche Auffassung den naturwissenschaftlichen Bedürfnissen nicht genügt, so muss die Frage aufgeworfen werden, wie sie sich zur Thermodynamik verhält.

Zunächst muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sich auf Systeme mit unveränderlicher Stoffmenge beziehen. Gibbs[1]) bezieht seine Untersuchungen ausdrücklich auf eine Stoffmenge, welche „in eine starre und unbewegliche Hülle eingeschlossen ist, welche undurchdringlich und unangreifbar für jeden der eingeschlossenen Stoffe" ist. Ebenso denkt sich Planck[2]) die Gesamtmassen der unabhängigen Bestandteile als gegeben. Bei der Ableitung der Bedingungen für das heterogene Gleichgewicht wird von dieser Voraussetzung in der Weise Gebrauch gemacht, dass die über alle Phasen erstreckte Summe der Variationen der Mengen eines Bestandteils gleich Null gesetzt wird[3]). So kommt man zu der Gleichgewichtsbedingung, dass Druck, Temperatur und die Potentiale der Bestandteile an allen Orten des Systems denselben Wert haben müssen. Die Erfüllung dieser Bedingungen sichert das System in der Tat nicht gegen Änderungen seiner Beschaffenheit, die mit einer Änderung der Gesamtmenge irgend eines Bestandteiles verbunden sind.

Denkt man sich z. B. ein aus verdünnter Chlorkaliumlösung und Wasserdampf bestehendes System in einer undurchdringlichen Hülle, so ist die Anwendung der

[1]) Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, Seite 75. Leipzig, W. Engelmann 1892.

[2]) Vorlesungen über Thermodynamik, S. 164—165, Leipzig, Veit & Co. 1897.

[3]) Gibbs, loc. cit. S. 78. — Planck, loc. cit. S. 167.

bekannten Gleichgewichtsbedingungen auf das System zulässig, auch wenn die Hülle aussen mit festem Chlorkalium umgeben ist. Denkt man sich aber die Hülle für Chlorkalium durchlässig, also die Menge des Chlorkaliums im System veränderlich, so befindet sich das durch die Hülle eingeschlossene System nicht im Gleichgewicht, auch wenn in ihm überall Druck, Temperatur, sowie die Potentiale des Wassers und Chlorkaliums dieselben Werte haben. Vielmehr nimmt das System Chlorkalium auf. Die richtigen Gleichgewichtsbedingungen erhält man erst, wenn man das feste Chlorkalium in das System einbezieht und in diesem erweiterten System die Chlorkaliummenge als unveränderlich betrachtet. Mit andern Worten: Ist das System gegen Eintritt oder Austritt von Stoffen nicht gesichert, so ist zum Gleichgewicht des Systems erforderlich, dass auch seine Umgebung seine Gleichgewichtsbedingungen erfüllt, oder dass die Änderung der Stoffmengen in der Vermehrung oder Verminderung einer beim Gleichgewicht des Systems möglichen Phase besteht.

Zur Phasenregel gelangt man nur unter Benutzung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Die Zahl dieser Gleichgewichtsbedingungen hängt von der Zahl der Phasen und der unabhängigen Bestandteile ab. Die unabhängigen Bestandteile müssen daher in dem Ausdruck für die Phasenregel ebenso gewählt werden, wie bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen. Da die letztern unter der Annahme einer unveränderlichen Gesamtzusammensetzung abgeleitet sind, ist es klar, dass man bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile im allgemeinen Systeme verschiedener Gesamtzusammensetzung gesondert betrachten muss, auch wenn sie sich aus denselben Stoffen aufbauen lassen[1]). Denn man hat für eine gegebene Gesamtzusammensetzung des Systems die kleinste Zahl von Bestandteilen auszumitteln, durch die sich das Potential jeder Phase beim Gleichgewicht ausdrücken lässt[2]). Es ist daher völlig zulässig, ja notwendig, bei Systemen, die sich aus denselben Bestandteilen (z. B. $NH_3$ und $HCl$) aufbauen lassen, je nach dem Mengenverhältnis dieser Bestandteile die Zahl der unabhängigen Bestandteile verschieden zu wählen. Erst wenn die unabhängigen Bestandteile richtig gewählt sind, kann man den Ausdruck für das Potential des Systems aufstellen. Durch Variierung nach den

[1]) Man muss also unter Umständen die Mengenverhältnisse „künstlich und absichtlich" konstant halten (vgl. van Laar, Diese Zeitschr. **43**, 743 (1903), Zeile 15—13 v. u.).

[2]) Man kommt so zum zweiten Merkmal, welches ich in meine Definition der unabhängigen Bestandteile [Diese Zeitschr. **43**, 90 (1903)] aufgenommen habe. Das erste Merkmal dieser Definition verweist auf die Notwendigkeit, die Beobachtungsergebnisse über die im System möglichen Reaktionen zu berücksichtigen, und erleichtert, wie mir scheint, die Wahl der Bestandteile. Streng genommen ist es in dem zweiten bereits enthalten.

Mengen der unabhängigen Bestandteile in den einzelnen Phasen erhält man dann die Gleichgewichtsbedingungen und die Phasenregel.

Der Vollständigkeit halber muss noch die Frage erörtert werden, in wie weit man sich bei der Ableitung der Phasenregel von den Voraussetzungen frei macht, welche der Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zu Grunde liegen. Die Phasenregel kann in etwas verschiedener Weise abgeleitet werden, je nachdem man Variationen der Mengen betrachtet, durch die ein Gleichgewichtszustand in einen andern Gleichgewichtszustand übergeführt wird, oder Variationen, durch die ein Gleichgewicht in einen unbeständigen Zustand übergeht. Der erste Weg ist vom Vater der Phasenregel, Gibbs, der zweite von Planck benutzt worden. Ich bespreche zunächst die Ableitung von Planck, da bei ihr die gemachten Voraussetzungen besonders klar hervorgehoben sind.

Ableitung von Planck[1]. Man betrachtet ein System, in dem die Gesamtmengen der unabhängigen Bestandteile unveränderlich sind[2]. Man habe $\alpha$ unabhängige Bestandteile und $\beta$ Phasen. Beim Gleichgewicht ist jede Phase durch die Massen der darin enthaltenen Bestandteile und ausserdem durch Druck und Temperatur des Systems bestimmt[3]. Von den auf einen Bestandteil bezüglichen $\beta$ Mengenangaben (für jede Phase eine) ist eine vermöge der Bedingung, dass die Gesamtmenge des Bestandteils gegeben ist, durch die andern bestimmt. $\alpha(\beta-1)$ Mengenangaben sind also voneinander unabhängig. Wählt man bestimmte Werte von Druck und Temperatur, so unterscheidet sich der Gleichgewichtszustand von andern denkbaren Zuständen desselben Systems dadurch, dass bei ihm das thermodynamische Potential ein Minimum (oder die Plancksche Funktion $\Phi$ ein Maximum) ist. Die Variationen des Potentials nach den $\alpha(\beta-1)$ unabhängigen Mengenangaben müssen Null sein. Man bekommt also $\alpha(\beta-1)$ unabhängige Gleichgewichtsbedingungen. Letztere enthalten die Mengenangaben in ganz bestimmten Verbindungen, nämlich in Form der Konzentration, deren es $(\alpha-1)\beta$ unabhängige gibt. Das Gleichgewicht ist also bestimmt durch ein System zusammengehöriger Werte von Druck, Temperatur und $(\alpha-1)\beta$ Konzentrationen, zu deren Bestimmung $\alpha(\beta-1)$ Gleichungen zur Verfügung stehen. Wählt man nun statt der Mengenangaben die Konzentrationen (neben Druck und Temperatur) als Veränderliche, so hat man $(\alpha-1)\beta+2$ Veränderliche und $\alpha(\beta-1)$ Gleichungen.

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, S. 163 ff.
[2]) Ebendaselbst S. 164 (§ 200) und S. 167.
[3]) Ebendaselbst S. 164 (§ 199).

Hieraus folgt die übliche Form der Phasenregel (Zahl der Freiheiten $\alpha - \beta + 2$).

Die Form der Gleichgewichtsbedingungen lehrt, dass es auf die absoluten Mengen der Bestandteile in den einzelnen Phasen nicht ankommt, sondern nur auf die Beschaffenheit der Phasen. Man kann daher Systeme von verschiedener Gesamtzusammensetzung, vom Standpunkt der Phasenregel gemeinsam betrachten, solange für sie dieselben Gleichgewichtsbedingungen gelten. Die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen ist aber von der Zahl der unabhängigen Bestandteile abhängig. Der ganzen Ableitung liegt eine bestimmte, auf die Betrachtung von Systemen mit gegebenen Massen beruhende Wahl der Zahl der unabhängigen Bestandteile zu Grunde; hieran wird durch den Umstand nichts geändert, dass man statt der Mengen der Bestandteile in den Phasen die Konzentrationen als Veränderliche einführt. Es bleibt also die Möglichkeit und Notwendigkeit bestehen, bei Systemen, die sich aus denselben Stoffen aufbauen lassen, die Zahl der unabhängigen Bestandteile bisweilen je nach den Mengenverhältnissen verschieden zu wählen. Man darf daher vom Standpunkt der Phasenregel Systeme von verschiedener Gesamtzusammensetzung nur so weit gemeinsam behandeln, als nicht durch Änderung der Zusammensetzung die Zahl der unabhängigen Bestandteile geändert wird. Eine solche Änderung tritt ein, wenn ein vorhandener Stoff dem System völlig entzogen, oder ein nicht vorhandener hinzugefügt wird, oder auch, wenn man von andern Mengenverhältnissen zu einem Verhältnis übergeht, bei dem zwei Bestandteile in allen Phasen in demselben konstanten Verhältnis auftreten.

Es sei noch erwähnt, dass die Zahl der Freiheiten von der Wahl der Veränderlichen abhängt. Im Sinne der Phasenregel sind die Freiheiten frei wählbare, die innere Beschaffenheit[1]) der Phasen betreffende Veränderliche bei gegebener Zahl der unabhängigen Bestandteile. Behält man dagegen die Mengen der Bestandteile in den einzelnen Phasen (statt der Konzentrationen) bei gegebenen Gesamtmengen als Veränderliche bei, so hat man (mit Einschluss von Druck und Temperatur) $\alpha(\beta - 1) + 2$ Veränderliche und $\alpha(\beta - 1)$ Gleichungen, also unter allen Umständen zwei Freiheiten[2]). Der Unterschied zwischen $n$-fachen Punkten, vollständigen und unvollständigen Gleichgewichten drückt sich dann in der Art der frei wählbaren Veränderlichen aus. Beim $n$-fachen Punkt sind vermöge der Form der Gleichgewichtsbedingungen Druck und Temperatur nicht frei wählbar, wohl aber zwei Mengenangaben. Beim vollständigen Gleichgewicht sind entweder Druck oder Temperatur und eine Mengenangabe frei wählbar, beim unvollständigen Druck und Temperatur.

---

[1]) Planck, loc. cit. S. 168 (§ 204).

[2]) Ebendaselbst S. 168 (§ 203).

Ableitung von Gibbs. Gibbs[1]) vergleicht Gleichgewichtszustände von Systemen aus denselben Bestandteilen. Denn er setzt von seinen Veränderlichen (Druck, Temperatur, Potentiale der Bestandteile) voraus, dass sie innerhalb eines Systems in allen Phasen denselben Wert haben. Zwischen den $\alpha + 2$ Veränderlichen stellt das Auftreten einer Phase eine Beziehung (eine Art Zustandsgleichung der Phase) her. Man hat also $\beta$ Gleichungen und $\alpha + 2 - \beta$ Freiheiten.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind in den Ansatz von vornherein eingeführt und damit auch die früher erwähnten Grundsätze für die Wahl der unabhängigen Bestandteile. Auch hier sind also bei dieser Wahl Systeme aus gegebenen Gesamtmengen der Bestandteile zu betrachten; bei Systemen aus denselben Stoffen kann die Zahl der unabhängigen Bestandtteile je nach den Mengenverhältnissen verschieden sein und damit auch die Zahl der Freiheiten bei gegebener Phasenzahl.

Folgerungen. Das Ergebnis der vorstehenden Betrachtungen ist, dass vom Standpunkt der thermodynamischen Ableitung der Phasenregel Systeme, die aus denselben Stoffen in verschiedenen Mengenverhältnissen aufgebaut sind, nur so lange gemeinsam betrachtet werden dürfen, als die Zahl der unabhängigen Bestandteile dieselbe bleibt. Bei Ermittlung dieser Zahl sind Systeme von gegebener (unveränderlicher) Gesamtzusammensetzung zu betrachten[2]).

Herr van Laar befindet sich mit dieser Auffassung der Phasenregel nicht im Einklang, wenn er in einem System aus reinem Salmiak wegen der Möglichkeit, einen Überschuss von Ammoniak zuzusetzen, zwei Bestandteile und bei zwei Phasen zwei Freiheiten vereint. Vielmehr entsteht die zweite Freiheit erst durch das Auftreten eines zweiten Bestandteils.

Man kann sich beliebig viele Freiheiten dadurch verschaffen, dass man in dem Ausdruck für die Phasenregel die Zahl der unabhängigen Bestandteile als variierbar ansieht. Man braucht nur einen nicht vorhandenen Stoff als möglichen Bestandteil des Systems zu betrachten, dessen Menge zufällig unmessbar klein ist. Das System geht dann durch Variation der Mengen dieses Stoffes in andere über, welche ihn in grösserer Menge enthalten. Bei dieser Betrachtungsweise ist die Zahl der Bestandteile nach oben unbeschränkt, und die Zahl der Freiheiten dementsprechend willkürlich.

---

[1]) Thermodynamische Studien, S. 115.

[2]) Lässt man bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile diese Bedingung fallen, so ergibt sich die Notwendigkeit, Einschränkungen der Phasenregel aufzustellen.

Von dieser Betrachtungsweise scheint mir Herr van Laar Gebrauch zu machen, wenn er in einem System aus reinem Salmiak zwei Bestandteile annimmt. Er fügt eben zu dem einen Bestandteil $NH_4Cl$ einen zweiten (z. B. $NH_3$) hinzu, der im System nicht vorkommt. Mit demselben Rechte könnte er in Systemen, die Wasser enthalten, $H_2$ und $O_2$ als Bestandteile annehmen. Nach van Laar bleiben bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile „nur in Fällen, wo kein Übermass von irgend einem der Spaltungsprodukte möglich ist, diese Spaltungsprodukte ausser Betracht." Dass ein Übermass von $H_2$ oder $O_2$ möglich ist, und dass diese Stoffe als Spaltungsprodukte des Wassers betrachtet werden dürfen, wird vielleicht auch Herr van Laar zugeben. In der Tat, denkt man sich bei Zimmertemperatur und bei Gegenwart von Platinmohr als Katalysator Wasserstoff und Sauerstoff zusammengebracht, so ist der Fall den Systemen aus $NH_3$ und $HCl$ in allen wesentlichen Punkten ähnlich. Der einzige (aber für die Phasenregel ganz unwesentliche) Unterschied besteht darin, dass die Verbindung der beiden Bestandteile in der Gasphase beim Gleichgewicht im Falle $H_2$—$O_2$ so gut wie nicht, im Falle $NH_3$—$HCl$ dagegen so gut wie vollständig dissociiert ist.

Ebenso könnte man bei einem aus reinem Calciumkarbonat aufgebauten System bei 1000° $CaO$, $CO$ und $O_2$ als Bestandteile wählen.

Es ist wohl möglich, dass die im vorstehenden mitgeteilten Erwägungen verbesserungsbedürftig sind. Aber immerhin glaube ich, dass sie eher eine „allgemeine und genaue" Behandlung der Frage bieten als die Darstellung van Laars. Letztere ist zwar nicht unrichtig und beruht auf einer Auffassung, die vielleicht in manchen Fällen nützlich sein kann. Aber ich glaube, dass sie nicht zu einer bestimmten und in Fällen von der Art des Salmiaks auch nicht zu einer naturwissenschaftlich befriedigenden Wahl der unabhängigen Bestandteile führt.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1903.

# Referate.

**74. Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammoniumnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd** von A. Kaufmann (Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 733. 1901). Die gelbe Lösung, die von F. Haber bei der Elektrolyse von Ammoniumnitratlösung mit Eisen als Kathode erhalten wurde, lässt sich auch so herstellen, dass man fein verteiltes Eisen mit einer gesättigten Lösung des Ammoniumnitrats in Ammoniak behandelt; das Eisen ist als komplexes Eisenammoniakion in der Lösung vorhanden. Beim Erhitzen fällt ein blauschwarzes Eisenoxyduloxyd von der Zusammensetzung $Fe_8O_{11}(2FeO, 3Fe_2O_3)$ aus. *H. Freundlich.*

---

**75. Versuche über Aluminiumdarstellung** von F. Haber und R. Geipert (Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 26. 1902). Es ist unmöglich, in einem Referat auf die mannigfachen Einzelheiten der Apparatur und der günstigsten Versuchsbedingungen einzugehen, welche die Herstellung von Aluminium mit Laboratoriumsmitteln gestatten; es sei deshalb auf die Untersuchung selbst hingewiesen.

*H. Freundlich.*

---

**76. Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze** von W. Pick. Mit einem Anhang: **Über die Ferritlösungen** von F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 713. 1901). Bei dieser Fortsetzung der frühern Untersuchung von F. Haber (39, 121) ergibt sich vor allem, dass sich die Ferrat- und Sauerstoffausbeute zu 100% ergänzen; Ferritbildung erfolgt also nicht primär; Natronlauge gibt eine bessere Stromausbeute als Kalilauge. Das Potential „Ferrit → Ferrat" liegt für die Einheitskonzentrationen bei — 0·78 Volt, dasjenige zwischen aktivem Eisen und Alkalilauge bei + 0·6 Volt; beide ändern sich wenig bei der Erwärmung von Zimmertemperatur bis auf 70°. Dagegen liegt das Potential passives Eisen → Ferrat bei tiefer Temperatur in der Nähe des Potentials Ferrit → Ferrat, verschiebt sich aber beim Erwärmen um mehrere Zehntel Volt nach der kathodischen Seite hin; aus diesem Unedlerwerden des Eisens erklärt sich die bessere Stromausbeute in der Wärme.

Haber gelang dann der Nachweis, dass man es im Ferrit mit der Sesquioxydstufe des Eisens zu tun hat, und zwar durch Bestimmung des Oxydationswerts des Ferrits gegen Zinnchlorid in alkalischer Lösung. *H. Freundlich.*

---

**77. Beiträge zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysiologie** von E. Overton (Arch. f. d. ges. Physiol. 92, 115 u. 346. 1902). In seiner ersten Mitteilung: „Über die osmotischen Eigenschaften der Muskeln", stellt der Verf. zunächst fest, dass das osmotische Verhalten der Muskeln in Lösungen verschiedenen osmotischen Drucks sich nicht einfach dadurch erklären lässt, dass man alle Muskeln als eine

von einer halbdurchlässigen Wand umschlossene Lösung ansieht; sondern man muss das in den Muskeln enthaltene Wasser als „Quellungswasser" betrachten, wie dies ja auch der Aufbau der Muskeln aus den einzelnen Muskelfasern erfordert. Die Durchlässigkeit der Muskeln für verschiedene organische Stoffe steht in eigentümlicher Parallele zu der Löslichkeit der betreffenden Stoffe in Äther, den höhern Alkoholen, Olivenöl u. s. w.

In der zweiten Mitteilung: „Über die Unentbehrlichkeit der Natrium- (oder Lithium-)ionen für den Kontraktionsakt der Muskeln", findet der Verf., dass Muskeln in Lösungen der Stoffe, für die sie undurchlässig sind (Rohrzucker, Asparagin u. s. w.) ihre Kontraktionsfähigkeit verlieren, wenn nicht eine kleine Menge Natrium- oder Lithiumion (das Anion ist gleichgültig) vorhanden ist; äquivalente Mengen scheinen ungefähr gleich stark zu wirken. Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Calcium-, Strontium-, Magnesiumion haben diesen Einfluss nicht.

*H. Freundlich.*

---

**78. Über die Einwirkung des Broms auf das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol** von A. Korczynsky (Bullet. de l'Acad. de Science de Cracovie 1902). Die Versuche des Verf. ergaben:

1. Die kettensubstituierende Wirkung des Sonnenlichts macht sich bei der Bromierung der höhern Methylbenzole nicht geltend; Hexamethylbenzol wird unter seinem Einfluss nicht angegriffen; Pentamethylbenzol und Durol liefern kernsubstituierte Derivate; Durol bildet Monobromdurol im Licht und ein Gemisch von Mono- und Dibromdurol im Dunkeln.

2. Bei erhöhter Temperatur tritt Brom beim Durol in die Seitenkette, beim Pentamethylbenzol in den Kern. Durol verhält sich also sowohl unter dem Einfluss des Lichts, wie auch bei erhöhter Temperatur dem Mesitylen analog. Das Hexamethylbenzol braucht eine längere Einwirkung des Broms im Bombenrohr, um bei Gegenwart von wenig Wasser Hexabromhexamethylbenzol zu liefern.

*H. Freundlich.*

---

**79. Über das Chromhydroxyd** von W. Fischer und W. Hertz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 352. 1902). Die Leitfähigkeit der Lösung des Chromihydroxyds in überschüssigen Alkalien ändert sich nicht, wenn man das Chromhydroxyd durch Kochen ausfällt und abfiltriert; Pergamentpapier lässt kein Hydroxyd hindurch. Hieraus schliessen die Verf., dass die grünen Lösungen wahrscheinlich das Chromihydroxyd kolloidal gelöst enthalten. Die Fällbarkeit durch Elektrolyte ist wenig deutlich ausgeprägt.

*H. Freundlich.*

---

**80. Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure** von J. Tafel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 289. 1902). Bezüglich der Arbeitsmethode des Verf. vergleiche man **34**, 187 und Ber. d. d. chem. Gesellsch. **32**, 68 u. **33**, 2209. Die beiden Hauptreduktionsprodukte der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung (50%) sind Hydroxylamin und Ammoniak; ersteres entsteht vor allem an Blei- und Quecksilberelektroden, überhaupt an amalgamierten Elektroden. Die Ausbeute steigt unter günstigen Arbeitsbedingungen (tiefe Temperatur, sorgfältige Rührung u. s. w.) bis auf 80—90% und ermöglicht so ein technisches Verfahren zur Gewinnung von Hydroxylaminsulfat und -chlorid. Die Ausbeute steigt mit sinkender Salpetersäurekonzentration, nimmt

aber mit sinkender Schwefelsäurekonzentration ab. Bei Anwendung andern Kathodenmaterials sinkt die Hydroxylaminausbeute in der Reihenfolge Zinn, Wismut, Kadmium, Nickel, Kohle, Aluminium, Silber, Kupfer; im allgemeinen steigt die Ammoniakausbeute entsprechend; bildet schwammiges Kupfer die Kathode, so gewinnt man 99% Ammoniak. Bei einer Silberkathode treten Stickoxyde als Reduktionsprodukte auf; an einer Palladiumkathode geht eine sehr geringe, an einer Platinkathode praktisch keine Reduktion der Salpetersäure vor sich. Kleine Mengen einer Platinsalzlösung der Kathodenflüssigkeit zugesetzt, verhindern eine reduzierende Wirkung der Kathode fast ganz. Eine Paralletität zwischen der Wirkung der Metalle als Kathode und ihrer direkten Einwirkung auf Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung ist nicht vorhanden: Quecksilber und Kupfer geben eine Bildung von Stickoxyd, Blei eine solche von salpetriger Säure. Die Vermutung, dass das Hydroxylamin das erste Reduktionsprodukt ist, das unter Umständen vom Kathodenmaterial weiter zu Ammoniak reduziert wird, bestätigte sich nicht: Hydroxylamin ist gegen Kupfer in schwefelsaurer Lösung beständig und wird auch nicht bei der Elektrolyse an einer Kupferkathode zu Ammoniak reduziert; auch an einer Blei- oder Bleiamalgamkathode tritt diese Wirkung nur in sehr geringem Masse ein, wenn die Konzentration der Schwefelsäure hinreichend hoch ist; bei bloss 20% Lösung ist aber die Reduktion zu Ammoniak fast vollständig; hieraus erklärt sich leicht das Sinken der Hydroxylaminausbeute bei sinkender Schwefelsäurekonzentration. Verf. sucht, die katalytische Einwirkung des Kathodenmaterials dadurch zu erklären, dass primär Dihydroxylamin als Reduktionsprodukt auftritt, das dann weiter mit den Metallen der Kathode reagiert. *H. Freundlich.*

---

**81. Die Wärmeproduktion der Tiere** von J. Rosenthal (Festschrift der Universität Erlangen zur Feier des 80. Geburtstags des Prinzregenten Luitpold von Bayern). Es gelang dem Verf. mit Hilfe einer kalorimetrischen Methode nachzuweisen, dass die Wärmemenge, die ein Tier nach aussen abgibt, wenn Energieabgabe in Form mechanischer Arbeit ausgeschlossen ist, gleich der Verbrennungswärme ist, die man aus der Nahrungsaufnahme und den Stoffwechselprodukten zu berechnen im stande ist. Die Einrichtung des verwandten Kalorimeters ist von allgemeinem Interesse: zwei koaxiale, metallische Cylinder verschiedener Grösse sperren einen Luftraum ab, in dem sich ein Röhrensystem befindet; ein zweites Röhrensystem ist im innern Cylinder, der auch das auf seine Wärmeabgabe zu untersuchende Objekt enthält. Beide Röhrensysteme sind durch ein Manometer verbunden, an dem der Temperaturunterschied des Innen- und Aussenraums sich in einem Druckunterschied äussert. Um die Temperaturkurve bei Dauerversuchen selbsttätig aufzunehmen, wird durch die Bewegung der Quecksilberkuppe des Manometers auf elektrischem Wege ein Stempel ausgelöst, der den Druckausgleich bewirkt, und dessen Bewegungen auf einer Rolle sich aufzeichnen. *H. Freundlich.*

---

**82. Über gelbes Arsen** von M. v. Unruh (Inauguraldissert. Halle a. d. S. 1901 [C. Nietschmann]). Verf. gewinnt eine Lösung dieser Modifikation in Schwefelkohlenstoff durch Einleiten von Arsendampf in kalten Schwefelkohlenstoff unter sorgfältigem Ausschluss des Lichts; er bestimmt das Molekulargewicht des Arsens in der Lösung zu ca. 300, was einer Formel $As_4$ entsprechen würde. Die Methode

von Landsberger zur Bestimmung des Siedepunkts wurde in der Weise abgeändert, dass der Dampf des Lösungsmittels in ein Weinholdsches (Dewarsches) Gefäss geleitet wurde, das die Lösung enthielt; man erreichte so ein rascheres Sieden. *H. Freundlich.*

---

**83. Über den Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induktion** von R. Abegg, nach Versuchen mit Cl. Immerwahr (Wiener Monatshefte 22, 88—94. 1901). Der Verf. berichtet über Versuche, die zur Ermittlung der Verminderung des photochemischen Effekts durch Verhinderung, resp. Beschränkung der Diffusion des bei der Lichtwirkung gebildeten Broms angestellt wurden. Zu dem Zwecke wurden von den beiden Hälften einer zerschnittenen Bromsilbergelatineplatte ($9 \times 18$ cm) die eine direkt, die andere von der Glasseite auf eine hellbeleuchtete Wand exponiert. Im übrigen wurden alle Umstände, die eine Verdeckung des in Frage stehenden Einflusses vermuten lassen konnten, ausgeschaltet. Es ergab sich den Erwartungen entsprechend, dass die Lichtwirkung von der Glasseite aus — hierbei lagern sich zwei entgegengesetzt wirkende Vorgänge: die Bindung des Broms durch die Gelatine und die Verlangsamung der Diffusion übereinander — eine schwächere und gleichmässigere ist als von der Luftseite, wobei die Abscheidung der Silberionen wesentlich auf die Oberfläche beschränkt, die hemmende Wirkung des abgeschiedenen Broms sehr abgeschwächt ist. Als zur Behebung gewisser Bedenken die Entwicklung rascher ausgeführt wurde, trat der Unterschied noch deutlicher hervor. Von Interesse ist auch der Befund, dass mit der Verlängerung der Wirkungsdauer des Lichts die Unterschiede zurücktreten, durch diesen letztern Umstand werden auch die beobachteten Unterschiede zwischen kontinuierlicher und intermittierender Belichtung und die photochemische Induktion aufgeklärt. *W. Böttger.*

---

**84. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. 4. Abh.: Über die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren** von Rud. Wegscheider (Wiener Monatshefte 23, 317—356. 1902). Die mit der üblichen Anordnung bei 25° ausgeführten Bestimmungen ergaben die folgenden Konstanten:

| | Freie Säure | $\alpha$-Estersäure | $\beta$-Estersäure |
|---|---|---|---|
| 1. 3-Nitrophtalsäure | 1·31 | 0·21 ($CH_3$) | 1·6 ($CH_3$) |
| 2. 4-Nitrophtalsäure | 0·77 | 0·46 ($CH_3$) (?) | — |
| 3. 4-Oxyphtalsäure | 0·120 | 0·0205 ($CH_3$) (?) | — |
| 4. 3·6-Dichlorphtalsäure | 3·45 | 1·5 ($C_2H_5$) | — |
| 5. Hemipinsäure | 0·110 | 0·0144 ($C_3H_7$) | 0·093 ($C_3H_7$) |
| 6. Bromterephtalsäure | 0·62 | 0·0371 ($CH_3$) | 0·50 ($CH_3$) |
| 7. Nitroterephtalsäure | 1·87 | 0·0770 ($CH_3$) | 1·90 ($CH_3$) |
| 8. Oxyterephtalsäure | 0·269 | 0·0250 ($CH_3$) | 0·277 ($CH_3$) |
| 9. Papaverinsäure | — | 0·39 ($CH_3$) | 0·61 ($CH_3$) |
| 10. *m*-Sulfobenzoesäure | 40? | 0·068 ($CH_3$) | 20? ($CH_3$) |
| 11. *s*-Tribrombenzoesäure | 3·90 | — | — |

Die Zusätze in der Klammer erläutern die Natur der untersuchten Estersäuren. Die Konstitution der unter 2. und 3. angegebenen Säuren ist unbekannt. In

einigen Fällen haben sich dabei Abweichungen von den zu erwartenden, resp. früher beobachteten Werten ergeben, die der Verf. näher begründet. So ist die Hemipinsäure stärker gefunden worden als die *m*-Hemipinsäure, und von den Papaverin-$\gamma$-methylestersäuren hat die $\gamma$-Estersäure einen grössern Wert als die $\beta$-Estersäure. — Die *s*-Tribrombenzoesäure scheint einen Fall vorzustellen, in welchem die doppelte *o*-Substitution eine Schwächung der Wirkung der einzelnen Substituenten hervorruft.

Für die Theorie der Abweichungen der starken Elektrolyte ist die Beobachtung von Interesse, dass die Sulfosäuren dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen, während die nach der Formel von van't Hoff berechneten Konstanten einen ausgesprochenen aufsteigenden Gang zeigen. Da indessen der Verlauf der Konstante sehr erheblich von dem der Rechnung zu Grunde gelegten Werte für $\mu_\infty$ abhängt, so sind, wie der Verf. betont, die bisherigen Ergebnisse für die Verwertung zur theoretischen Erklärung der Abweichungen noch durch präzisere Messungen zu ergänzen.

Mit Bezug auf die bereits früher (17, 378) erwähnte Beziehung zwischen den Affinitätsgrössen der beiden Estersäuren einer zweibasischen Säure und derjenigen der Säure selbst ($K_\alpha + K_\beta = aK$) hat Verf. festgestellt, dass sich für $a$ bei Methylestersäuren im Mittel 1·07, für Äthylestersäuren 0·90 ergibt. Für sulfonierte Karbonsäuren und Trikarbonsäure haben sich $a$-Werte von der gleichen Grössenordnung ergeben. Von konstitutiven Einflüssen auf die Werte von $a$ ist zu erwähnen, dass das Verhältnis für substituierte Phtalsäuren einen grössern Wert hat als für substituierte Terephtalsäuren.

Für die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren lässt sich aus den bisherigen Erfahrungen auch der Satz ableiten, dass die zweibasische Dissociation bei um so kleinern Verdünnungen merklich wird, je stärker die Säure ist.

*W. Böttger.*

---

**85. Über den Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren** von Rud. Wegscheider (Wiener Monatshefte **23**, 287—316. 1902). Im ersten Teile dieser Abhandlung wird eine Zusammenstellung der Faktoren gegeben, durch die sich die Beeinflussung der Affinitätsgrössen der gesättigten Säuren der Fettreihe und der aromatischen Säuren durch die verschiedenen Substituenten numerisch ausdrücken lassen. Dabei sind folgende Regelmässigkeiten hervorgetreten: die Faktoren für die Halogene nehmen in der Regel vom Chlor zum Jod ab. In der Fettreihe nehmen die Faktoren für den Einfluss negativierender Substituenten mit steigender Zahl der zwischen das Karboxyl und den Substituenten eingeschobenen *C*-Atome erst rasch, dann langsam ab; von der $\delta$-Stellung an sind die Änderungen nur noch gering. Danach ist die Ansicht über die räumliche Näherung der $\gamma$- und $\delta$-Stellung an das Karboxyl dahin abzuändern, dass dieselbe nicht regelmässig vorhanden ist, sondern nur unter dafür geeigneten Bedingungen. Der Einfluss von Alkyl in $\alpha$-Stellung wird je nach der Konstitution durch drei verschiedene Faktoren ausgedrückt. Von der $\beta$-Stellung an bewährt sich die oben angegebene Regel; der negativierende Einfluss geht mit steigender Entfernung vom Karboxyl in einen positivierenden über.

Aus Beobachtungen von Lichty wurden folgende Affinitätskonstanten berechnet: $\gamma$-Brombuttersäure (0·00262), $\gamma$-Jodbuttersäure (0·00228), $\delta$-Bromvaleriansäure (0·00191), $\delta$-Jodvaleriansäure (0·00171). Die Faktoren für alkylierte Karboxyle

sind aus den Konstanten für Estersäuren und für die entsprechenden Säuren, die durch Ersatz des alkylierten Karboxyls durch Wasserstoff entstehen, abgeleitet worden.

Aus einem Vergleich der mit Benutzung jener Faktoren berechneten Konstanten mit den an Estersäuren und Oxytoluylsäuren beobachteten ergibt sich, dass die Übereinstimmung in den meisten Fällen leidlich ist, aber nur in drei Fällen von 13 ist der Unterschied nicht grösser als die Beobachtungsfehler. Die dabei gefundenen nähern Einzelheiten müssen hier übergangen werden.

Der zweite Teil der Abhandlung betrifft die Berechnung der Affinitätsgrössen mehrbasischer Säuren mit Hilfe von Faktoren, die einerseits unter der Annahme, dass die Dissociationskonstante einer symmetrischen zweibasischen Säure sich zu gleichen Anteilen auf die einzelnen Karboxyle verteilt, durch Vergleich des halben Wertes der Dissociationskonstante mit derjenigen der entsprechenden einbasischen Säure (z. B. $^1/_2$ $K$ von Malonsäure : $K$ von Essigsäure) abgeleitet werden, anderseits aus den für die alkylierten Karboxyle abgeleiteten Faktoren durch Division mit den entsprechenden Werten von $a$ (siehe vorherg. Ref.).

Die Bedeutung der den verschiedenen Stellungen der zweiten (resp. $n$.) Karboxylgruppe zur ersten (resp. $n$—1.) entsprechenden Faktoren wird durch Vergleich der berechneten Dissociationskonstanten mit den experimentell ermittelten für eine grössere Zahl von Säuren, bei denen keine Doppelbindung und keine Stereoisomerie vorkommt, erläutert. — Aus dem mitgeteilten Material geht hervor, dass tatsächlich die Affinitätskonstanten von Polykarbonsäuren als Summe der Affinitätskonstanten der einzelnen Karboxyle berechnet werden können. Wegen der Fälle, in denen sich konstitutive Einflüsse durch grössere Abweichungen äussern, sei auf das Original verwiesen. *W. Böttger.*

---

**86. Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle** von A. H. Bucherer. In Bezug auf das Referat 102 (**43**, 756) sei auf Wunsch des Herrn A. H. Bucherer bemerkt, dass in einer spätern in Drudes Annalen (**3**, 204) erschienenen und auch in dieser Zeitschrift (**35**, 498) von G. Wiedeburg referierten Abhandlung des Verf. sich eine einwandfreie Theorie des Gegenstandes findet, die dann auch zu den Nernstschen Formeln führt. Der Referent bedauert, dies übersehen zu haben, hält aber trotzdem seine Kritik durchaus nicht für überflüssig, da auf den prinzipiell viel wichtigern, in der ersten Abhandlung enthaltenen „Beweis“ der Unhaltbarkeit der Theorie der gasförmigen Lösungen nicht eingegangen und auch sonst auf die erste Abhandlung mit den fehlerhaften Ableitungen mit keinem Worte hingewiesen wird. *V. Rothmund.*

---

## Bücherschau.

**Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie** von A. Classen. Zweiter Teil unter Mitwirkung von H. Cloeren. XVI + 831 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Preis in Leinen geb. M. 20.—.

Über den allgemeinen Charakter dieses Werkes ist bei Gelegenheit der Anzeige des ersten Bandes (**38**, 384) bereits berichtet worden. Das dort Gesagte kann auch bezüglich des vorliegenden zweiten Bandes wiederholt werden. Es

handelt sich um ein ausschliesslich praktisch-handwerksmässiges Werk, in welchem über die von den verschiedenen Analytikern erhaltenen Ergebnisse berichtet wird, ohne dass ein Versuch einer theoretischen Klärung der gewonnenen Erfahrungen zu finden ist. Auch der damals bemerkte Mangel der quantitativen Kritik der beschriebenen Methoden und Ergebnisse findet sich nur wenig verbessert, und eine Atomgewichtstabelle sucht man vergeblich. Ja, die gelegentlich vorkommenden, in kleinen Zahlen gedruckten Atomgewichte scheinen von denen des ersten Bandes verschieden zu sein, so dass in dieser Beziehung Verwirrung besteht und der Benutzer Gefahr läuft, zu den analytischen Fehlern auch noch rechnerische zu begehen. *W. O.*

---

**Beiträge zur chemischen Petrographie** von A. Osann. I. Teil: Molekularquotienten zur Berechnung von Gesteinsanalysen. 101 S. Stuttgart, Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1903. Preis M.9.—.

Das Büchlein enthält Tabellen, welche gestatten, die Gewichtsprozente, auf welche man die Analysen von Gesteinen und Mineralien zu berechnen pflegt, in die Verhältnisse der entsprechenden Verbindungsgewichte umzurechnen. Der Verf. hat sie zusammengestellt und herausgegeben, damit man die immer wiederkehrenden Divisionen nicht immer wieder von neuem auszuführen hat, sondern sie aus der Tabelle ablesen kann.

So löblich die Absicht derartiger Vermeidung einer geisttötenden Rechenarbeit ist, so lebhaft muss man bedauern, dass die vorliegende Arbeit nicht mit etwas mehr Bedacht und Erfahrung unternommen wurde. Nicht nur, dass die Tabellen meist ein viel zu kleines Intervall haben, so dass sie unter Anbringung kleiner Interpolationstafeln auf den zehnten Teil hätten gebracht werden können, auch die der Rechnung zu Grunde gelegten Verbindungsgewichte sind die bei „petrographischen Berechnungen gebräuchlichen, bei denen es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt", d. h. es sind die einer vergangenen Periode der Wissenschaft angehörigen abgerundeten Zahlen gewählt worden, die zum Teil Fehler über ein Prozent enthalten. Die Mühe, die Tabellen mit richtigen Zahlen zu berechnen, wäre nicht grösser gewesen, als bei den benutzten falschen Werten. Wie sie vorliegen, sind daher diese Tabellen unbrauchbar, und es muss vor ihrer Anwendung gewarnt werden. *W. O.*

---

**Physikalisch-chemische Theorien** von A. Reychler. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von B. Kühn. XII + 389 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Preis M.9.—, in Leinen geb. M.10.—.

Bei der grossen und vorzüglichen Literatur, die es in deutscher Sprache über die allgemeine Chemie gibt, und bei der Rücksicht, welche in dieser Literatur auf alle denkbaren Bedürfnisse genommen wird, bedarf die Herausgabe einer Übersetzung eines fremdsprachigen Werkes umsomehr einer Rechtfertigung, als der Verfasser dieses Werkes bisher weder auf experimentellem, noch theoretischem Gebiete durch die Produktion selbständiger Forschungen oder Gedanken hervorgetreten ist. Es könnte sich also höchstens um eine Leistung von ungewöhnlicher pädagogischer Vollendung handeln, die ja auch nicht selten von solchen Lehrern erzielt wird, die sich in der freien Forschung nicht betätigen.

Prüft man das vorliegende Werk unter diesem Gesichtspunkt, so lässt sich nichts erkennen, wodurch es sich zu seinem Vorteile von andern deutschen Werken unterschiede. Insbesondere kann die Seite 218 vorgetragene, dem Verfasser eigene Hypothese der „beweglichen Ionen" nur als ein unhaltbarer Versuch bezeichnet werden, im Interesse solcher, welche ihre alten, unzweckmässigen Anschauungen nicht aufzugeben sich entschliessen können, die Vorteile der Theorie von Arrhenius zu gewinnen, ohne sich ihren Forderungen zu unterwerfen. Nach dem Verfasser soll nämlich jedes Salz in Säure und Base gespalten sein. Wie alsdann Lösungen solcher Salze bestehen können, deren Basen unlöslich sind, und wie auf dieser Grundlage die Theorie der elektromotorischen Kräfte zu entwickeln ist, sind Fragen, deren Beantwortung der Verfasser nicht gegeben hat. Auch ist die Seite 220, Anm. entwickelte Theorie des angenommenen Gleichgewichts zwischen einer Säure und „basischem" Wasser falsch. Demgemäss ist die vorliegende Übersetzung nicht als eine Bereicherung der deutschen Literatur zu bezeichnen. *W. O.*

---

**Elemente der theoretischen Physik** von C. Christiansen und J. J. G. Müller. VIII + 532 S. 2. Auflage. Mit 160 Figuren. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 10.—; in Leinen geb. M. 11.—.

Über Zweck und Wert des vorliegenden Werkes ist die Anzeige der ersten Auflage (15, 333) nachzusehen, soweit der Leser einer Orientierung über dies hinreichend bekannt gewordene und verbreitete Buch noch bedarf. Auch in zweiter Auflage wird es dazu beitragen, nicht nur dem beginnenden Physiker, sondern auch nicht minder dem Physikochemiker den Weg in die Teile der Wissenschaft zu erleichtern, in welchen die Anwendung eines grössern mathematischen Apparates nötig und nützlich ist. *W. O.*

---

**Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften.** I. Band, Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. XIV + 422 S. II. Band: Die Entwicklung der Naturwissenschaften. Bearbeitet von Fr. Dannemann. 450 S. Leipzig, W. Engelmann 1903. Preis M. 18.—; in Leinen geb. M. 20.—.

Es ist dem Berichterstatter eine besondere Freude, die zweite Auflage des vorliegenden Werkes anzeigen zu können, nachdem er gelegentlich der ersten Auflage auf die Wichtigkeit und Erspriesslichkeit der geschichtlichen Belebung des naturwissenschaftlichen Unterrichts hingewiesen hatte. Ist doch die verhältnismässig schnell eingetretene Notwendigkeit der neuen Ausgabe ein Zeugnis dafür, dass jene Gesichtspunkte von einer grossen Anzahl der beteiligten und massgebenden Männer geteilt werden, und dass daher unserer Jugend jener unerschöpfliche Quell der Anregung und wahren Bildung reichlich zugänglich gemacht worden ist. Eines empfehlenden Wortes bedarf es daher nicht von neuem; nur sei jeder, der sich bisher noch nicht mit diesem vortrefflichen Werke bekannt gemacht hat, darauf hingewiesen, die sehr wertvolle Bekanntschaft nicht länger hinauszuschieben; insbesondere wird jeder Vater eines strebsamen Sohnes diesem kaum ein besseres Weihnachtsgeschenk machen können, als die beiden sauber gedruckten und inhaltreichen Bände. *W. O.*

---

# Chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren und des Lichtes[1]).

Von

**Arthur Slator.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Versuchsbedingungen und entsprechende Reaktionen. — 3. Material, Apparat und Methoden der Untersuchung. — 4. Einfache Reaktion von Chlor auf Benzol. — 5. Jodchlorid als Katalysator. a. Geschwindigkeit des Chlorverbrauches. b. Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen. c. Die Reaktion in Tetrachlorkohlenstofflösung. d. Zustand des Chlors und Jodchlorids in Benzollösung. — e. Einwirkung von Jodchlorid auf Benzol im Lichte. f. Zusammenfassung. — 6. Zinntetrachlorid als Katalysator. — 7. Eisenchlorid als Katalysator. — 8. Ein Gemisch von Zinntetrachlorid und Jodchlorid als Katalysator. — 9. Reaktion im Lichte. — 10. Erörterung der Resultate. — 11. Zusammenfassung.

## 1. Einleitung.

In der Literatur der organischen Chemie findet man, dass die meisten organischen Reaktionen von dem Gesichtspunkte der „Ausbeute" aus untersucht worden sind. Es ist auch bekannt, dass nur ausnahmsweise bloss eine einzige Reaktion stattfindet, und dass sich in den meisten Fällen Neben- und Folgereaktionen abspielen. Eine Veränderung der Reaktionsbedingungen hat häufig einen grossen Einfluss auf die „Produkte" der Reaktion, und da die Abhängigkeit solcher nebeneinander verlaufender Reaktionen noch nicht genügend bekannt ist, ist es der Zweck dieser Arbeit, unsere Kenntnis derselben zu vermehren und insbesondere den Einfluss von Katalysatoren auf die einzelnen Reaktionen zu untersuchen.

Wenn man in Betracht zieht, dass die „Ausbeute" und die „Produkte" einer Reaktion mit der Geschwindigkeit derselben in engem Zusammenhange stehen, — und zwar hängt die „Ausbeute" nur von der relativen Geschwindigkeit der verschiedenen stattfindenden Reaktionen ab — so sieht man, dass eine Untersuchung nebeneinander verlaufen-

[1]) Ein Auszug der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ist in Journal of the Chemical Society **83**, 729 (1903) erschienen.

der Reaktionen hauptsächlich eine kinetische Untersuchung ist. Es ist klar, dass Katalysatoren, die nur bestimmte Reaktionen beschleunigen können, grossen Einfluss auf die relativen Mengen der Reaktionsprodukte, d. h. die Ausbeute ausüben können. In der Literatur finden sich Angaben über Untersuchungen derartiger Reaktionen, z. B. hat Tanatar[1]) den Fall der Zersetzung des Hydroxylamins untersucht.

Diese Zersetzung kann in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen, nämlich:

$3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ und $4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$.

Allein wiegt die erste Reaktion vor, aber bei Gegenwart von Platinschwarz verläuft die zweite so schnell, dass der Stickstoff nur ein „Nebenprodukt" darstellt.

Hollemans[2]) „Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols" sind auch zu erwähnen.

Die Reaktion, mit der ich mich beschäftigt habe, ist die zwischen Chlor und Benzol. Zu dem angestrebten Zwecke ist die Reaktion sehr geeignet, denn die Versuchsbedingungen und Katalysatoren üben einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Endprodukte der Reaktion aus. Der Einfluss der Natur des Katalysators ist besonders gross. Die einzelnen Reaktionen mit verschiedenen Katalysatoren unterscheiden sich sowohl durch den chemischen Vorgang, als auch durch den Temperaturkoeffizienten und durch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Chlor- und der Katalysatorkonzentration.

In Zusammenhang hiermit möchte ich die Arbeit von Brode[3]) erwähnen, welcher gefunden hat, dass einzelne Katalysatoren die Reaktionsordnung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff ändern können.

Im allgemeinen haben wir, wenn Chlor auf einen organischen Körper reagiert, drei Möglichkeiten, erstens einfache Addition, in diesem Falle wird keine Salzsäure gebildet; zweitens Substitution, wobei die Hälfte des reagierenden Chlors Salzsäure bildet; drittens Oxydation, wo sich das gesamte Chlor in Salzsäure verwandelt.

Reagiert Chlor auf Benzol, so finden bei mässiger Temperatur nur die ersten zwei Reaktionen statt, d. h. nur Addition und Substitution.

In der Literatur über diese Reaktionen finden wir die folgenden

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 475 (1902).

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 267; **19**, 79. 188. 364; **20**, 206. 352.

[3]) Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

Angaben[1]). Freies Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur träge auf Benzol ein. Im Sonnenlichte aber verbindet sich das Benzol mit Chlor zu ($\alpha$) Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$. Bei einer dem Siedepunkte naheliegenden Temperatur erhalten wir ein Gemisch von ($\alpha$) und ($\beta$) Benzolhexachlorid.

Nach den bekannten Eigenschaften des Benzolringes ist es wahrscheinlich, dass Benzol mit einem Molekül Chlor unter Bildung des ungesättigten Körpers $C_6H_6Cl_2$ reagiert, der sofort zwei andere Moleküle Chlor addiert und somit in Benzolhexachlorid übergeht. Deshalb finden wir keinen intermediären Körper $C_6H_6Cl_2$ oder $C_6H_6Cl_4$.

Eine regelmässige Substitution gelingt nicht mit Chlor allein. Aber bei Gegenwart von Jod, Molybdänchlorid, Eisenchlorid und andern Katalysatoren verlaufen die Reaktionen ganz glatt, und wir erhalten immer höher und höher substituierte Produkte. Qualitative dynamische Studien über Halogenübertragung sind von vielen Forschern unternommen worden. Einige von Lothar Meyers Schülern[2]), Page[3]) und Willgerodt[4]) und andere haben die Halogenübertragungsfähigkeit einer ganzen Reihe von Elementen und Stoffen untersucht und ungefähr 30 Überträger gefunden, die einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Chlorierung des Benzols ausüben. Die Elemente, die als solche mehr oder weniger brauchbar zur Halogenübertragung sind, sind *Au, Al, Ga, In, Tl, Zr, Sn, Sb, Bi, Te, J, Fe* (Willgerodt). Die Übertragungsfähigkeit ist besonders ausgeprägt bei den Chloriden, und oft sind diese aktiv und nicht die Metalle selbst, z. B. sind Molybdänchlorid, Uranchlorid, vorzügliche Überträger, die Metalle selbst aber üben keinen Einfluss aus. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch Eisen, Eisenphosphat, -acetat, -sulfat und Magneteisenstein alle gute Überträger sind. Diese Fähigkeit scheint solchen Metallen eigen zu sein, die höhere Chloride bilden können und ein grosses Verbindungsgewicht besitzen, aber ein regelmässiges Gesetz über diese Fähigkeit ist noch nicht aufgefunden worden. Willgerodt fand, dass auch Tonerdehydrate, Alaun und andere Stoffe die Bildung des Benzolhexachlorids begünstigen, und nannte diese addierende Überträger.

Quantitative Messungen über die Dynamik der Chlorierung liegen nicht vor, wohl aber auf einem benachbarten Gebiete. L. Bruner[5])

[1]) Siehe Beilstein, Handbuch II, 41. 42.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **34**, 502 (1886).
[3]) Lieb. Ann. **225**, 199 (1884)
[4]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **34**, 264. 547 (1886); (2) **35**, 391 (1887).
[5]) Diese Zeitschr. **41**, 513 (1902).

hat in dem Anzeiger der Akademie der Wissenschaften zu Krakau eine Abhandlung veröffentlicht, die später in dieser Zeitschrift erschienen ist, und in der er die Bromsubstitution aromatischer Körper, besonders des Benzols, untersucht hat. Er hat in den meisten Fällen einen Reaktionsverlauf zweiter Ordnung in Bezug auf das Brom gefunden. Seine Arbeit ist insofern von Interesse, als sie die ersten Zahlen zu der Dynamik einer vorher noch nicht gemessenen Reaktion liefert, aber die daraus gezogenen Schlüsse erscheinen mir durchaus nicht ganz eindeutig. Eine sehr wesentliche Störung im Verlaufe der Reaktion, die von ihm zwar diskutiert, aber bei der Berechnung nicht in Betracht gezogen wird, wurde dadurch hervorgerufen, dass Bromwasserstoff in der Lösung gebildet wurde, und Bruner hat infolgedessen nicht mit Brom, sondern mit einem Gemisch von Brom und $HBr_3$ bromiert. Ausserdem nimmt er im Falle der Jodkatalyse in seiner Berechnung an, dass der ganze Titer des Broms der Reaktionsfähigkeit entspricht, er korrigiert also nicht für die als Bromjodid anwesende Menge des Broms, obgleich er zeigt, dass Bromjodid nur langsam reagiert[1]). Es ist wahrscheinlich, dass das, was Bruner gemessen hat, ein verzögerter Reaktionsverlauf erster Ordnung war, der sich aber durch die vielen nicht in Betracht gezogenen Komplikationen teilweise mit einem Reaktionsverlaufe zweiter Ordnung ziemlich gut decken kann. Es ist offenbar, dass die Reaktionen, in dieser Weise ausgeführt, viel zu verwickelt sind, um sichere Resultate in Bezug auf die Ordnung des Reaktionsverlaufs zu ergeben. Die einfachste Weise, diese Komplikationen zu eliminieren, wäre, nur die Anfangsgeschwindigkeit (10—15%) der Reaktion bei verschiedenen Bromkonzentrationen zu messen.

Eine weitere Arbeit, welche die meinige berührt, ist von Goldschmidt ausgeführt und in der Karlsbader Naturforscherversammlung (1902) vorgetragen worden. Er hat gefunden, dass die Chlorierung von Nitrobenzol in Gegenwart der Chloride von Eisen, Zinn und Aluminium wie eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Chlor verläuft, und dass die Geschwindigkeit proportional der Konzentration des Katalysators ist.

### 2. Versuchsbedingungen und entsprechende Reaktionen.

Wie schon erwähnt, können die Produkte der Reaktion von Chlor auf Benzol in Additions- und Substitutionskörper getrennt werden. Man

[1]) In meinen Versuchen habe ich eine ähnliche Erscheinung beobachtet, da das Jodchlorid im Dunkeln auf Benzol nicht reagiert. Ich habe deshalb den Titer des Jodchlorids von dem des Gesamttiters abgezogen.

kann die Verteilung des Chlors zwischen den Substitutionsreaktionen und den Additionsreaktionen bestimmen (allerdings ohne Rücksicht auf die spezifische Natur der Additions-, resp. Substitutionsprodukte), wenn man gleichzeitig den Chlorverbrauch und die Salzsäurebildung misst. Eine genaue quantitative Trennung von z. B. verschiedenen Substitutionskörpern würde sich schwierig gestalten, und ich habe deshalb versucht, die möglichen Reaktionen derart zu begrenzen, dass nur zwei von ihnen in messbarem Betrage stattfinden.

Dieser Überlegung gemäss habe ich die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Weise gemessen. Ich habe das Benzol in grossem Überschuss angewendet, und im Vergleich dazu so wenig Chlor genommen, dass die Benzolkonzentration während des Reaktionsverlaufes als konstant betrachtet werden konnte, und die ersten stabilen Reaktionsprodukte nur in sehr geringer Konzentration vorkamen, daher also sehr wenig Einfluss ausübten.

Ich vermutete, dass unter diesen Bedingungen nur die zwei Reaktionen:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

und:

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6$$

stattfinden würden, oder, wie man besser sagen kann, dass die Menge der Produkte von andern Reaktionen verschwindend klein sein würden.

Diese Vermutung setzt voraus:

1. dass die Weiterchlorierung, d. h. die Bildung von $C_6H_4Cl_2$, infolge der relativ sehr geringen Konzentration des Chlorbenzols, $C_6H_5Cl$, neben der Chlorierung des Benzols, nicht in messbarem Betrage stattfinden wird,

2. dass Salzsäure keine Wirkung auf Benzol ausübt,

3. dass Benzolhexachlorid nicht weiter mit den andern Körpern reagiert.

Die erlangten Resultate, nämlich die gute Übereinstimmung der $K$-Werte in der Zinntetrachloridkatalyse haben 1. bestätigt.

Um 2. zu prüfen, habe ich eine verdünnte Salzsäurelösung in reinem Benzol drei Monate aufbewahrt und keine Reaktion bemerkt[1]).

[1]) Kablukoff (Diese Zeitschr. **4**, 430. 1889) fand, dass eine Lösung von Salzsäure in Benzol Kristalle ausscheidet. Es ist mir nicht gelungen, diese Reaktion zu wiederholen. Weiter habe ich die erwähnte Benzollösung mit Wasser geschüttelt, um alle Salzsäure zu entfernen, darauf vom Wasser getrennt und mit alkoholischer Natronlauge gekocht. Es zeigte sich, dass keine Abnahme des Natronlaugetiters stattgefunden hatte. Nun kann man Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, durch Zersetzung mit Natronlauge bestimmen, deshalb scheint es, dass kein dem Benzolhexachlorid

Auch die dritte Annahme ist gültig: Benzolhexachlorid ist ein sehr stabiler Körper, und besondere Versuche zeigten, dass es keineswegs als Zwischenprodukt zu weitern Reaktionen dient, sondern tatsächlich das Endprodukt darstellt.

Auf Grund dieser Betrachtungen und Beobachtungen können wir annehmen, dass unter unsern Versuchsbedingungen praktisch nur Chlorbenzol, Salzsäure und Benzolhexachlorid gebildet werden können.

Betrachten wir diese zwei Reaktionen, so sehen wir, dass es zur Trennung und Messung derselben genügt, wenn wir von den fünf vorkommenden Stoffen gleichzeitig zwei bestimmen. Zu diesem Zwecke habe ich die Chlor- und Salzsäurekonzentration während des Reaktionsverlaufes gemessen. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs gibt die Summe der Geschwindigkeiten beider Reaktionen; die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung, die der Substitutionsreaktion.

Wenn wir nun noch einen der vorhandenen Stoffe bestimmen, und diese Messung mit dem frühern Versuch übereinstimmt, so haben wir hiermit eine weitere Kontrolle für die ersten Bestimmungen. Diese Kontrolle wurde nun dadurch ausgeübt, dass das Benzolhexachlorid bestimmt wurde. Die Bestimmung desselben geschah auf Grund der Beobachtung, dass man das Benzolhexachlorid durch Zersetzung mit alkoholischer Natronlauge messen kann.

### 3. Material, Apparat und Methoden der Untersuchung.

Das Benzol, das ich gebraucht habe, war wiederholt destilliertes Kahlbaumsches „thiophenfreies Benzol". Der Siedepunkt war bis auf einige $^1/_{10}{}^0$ konstant. Das Chlor wurde aus Salzsäure und Kaliumbichromat dargestellt, mit Wasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde sofort in Benzol gelöst oder in Flaschen aufbewahrt und später gelöst. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, wurde eine verdünnte Lösung von Chlor in Benzol hergestellt und die Reaktion unter dem Einflusse eines Katalysators beobachtet.

Verwendet man eine passende Katalysatorkonzentration, so verläuft die Reaktion mit einer solchen Geschwindigkeit, dass man den in Fig. 1 dargestellten Apparat benutzen kann, der ein viel bequemeres Arbeiten ermöglicht, als dies mit zugeschmolzenen Röhren der Fall wäre. Der Apparat besteht aus einer weiten, mit einer Pipette verbundenen Röhre. In dieses Rohr *A* wurde nun ein bestimmtes Volumen einer ca. $^1/_6$-norm.

ähnlicher Körper vorhanden ist. Es scheint demnach, dass entweder die Bedingungen bei dem Kablukoffschen Versuch nicht dieselben waren, wie bei mir, oder dass die Kristalle von Verunreinigungen herrührten.

Lösung von Chlor in Benzol ($^1/_2 Cl_2$ in 6 Litern) gebracht und das Rohr in einen Thermostaten von 25° getaucht. Das Wasser des Thermostaten war rot gefärbt, um das Licht auszuschliessen und die Reaktion im Dunkeln zu messen.

Eine bestimmte Menge Katalysatorlösung wurde hinzugefügt und gemischt und von Zeit zu Zeit 3 ccm der Lösung entnommen und das Chlor titriert.

Bei dem ersten Versuche wurde die Verdampfung des Chlors durch einen gut passenden Schwimmer verlangsamt. Es stellte sich heraus, dass wenn nicht mehr als $^3/_4$ der Lösung verbraucht wurde, die übrigbleibende Schicht auch ohne Schwimmer einen genügenden Schutz bot.

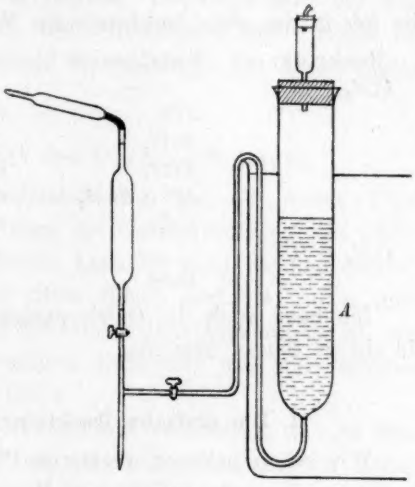


Fig. 1.

Die gebildete Salzsäure wurde ebenfalls durch Titration bestimmt. Es stellte sich jedoch heraus, dass infolge der geringen Löslichkeit des Chlorwasserstoffgases in Benzol die Werte, die bei der Titration erhalten wurden, nur dann brauchbar waren, wenn die Konzentration der Salzsäure eine ganz geringe war, da andernfalls Salzsäure aus der Lösung entwich.

Zur Bestimmung des genauen Verhältnisses zwischen dem Verbrauch an Chlor und der Bildung von Salzsäure wurde deshalb später mit geschlossenen Flaschen, resp. zugeschmolzenen Röhren gearbeitet.

Um die Chlormenge zu bestimmen, wurde die Benzollösung mit wässriger Jodkaliumlösung schnell geschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit einer $^1/_{50}$-norm. neutralen Thiosulfatlösung titriert. Es war leicht, einen scharfen Endpunkt zu beobachten, wenn die Anfangskonzentration nicht zu gross war.

Wenn man dieses Gemenge mit $^1/_{50}$-norm. Barytlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert, so erhält man keinen scharfen Endpunkt. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich nicht eine Reaktion zwischen dem Barytwasser und den Produkten der Chlorbenzollösung, sondern eine Reaktion zwischen dem Barytwasser und dem bei der ersten Titration gebildeten Tetrathionat. Jedoch stellte sich heraus,

dass man einen scharfen Endpunkt bekommen kann, wenn man die Lösung abkühlt, bis das Benzol erstarrt, da bei 0° die Hydrolyse des Tetrathionats in alkalischer Lösung genügend langsam erfolgt[1]). Besondere Versuche mit bekannten Mengen zeigten, dass man auf diese Weise Jod und Salzsäure gleichzeitig gut bestimmen kann, ohne dass das Benzol sowie das Tetrathionat eine Störung hervorbringen.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Reaktionen, die ich in der oben beschriebenen Weise gemessen habe.

| Reaktion: | Katalysator | Variabel: |
|---|---|---|
| $C_6H_6 + Cl_2$ | — | — |
| „ | $JCl$ | $Cl_2$, $JCl$, $C_6H_6$, Temp., Lösungsmittel. |
| „ | $SnCl_4$ | $Cl_2$, $SnCl_4$, Temperatur. |
| „ | $FeCl_3$ | $Cl_2$, $FeCl_3$, Temperatur. |
| „ | $JCl + SnCl_4$ | $Cl_2$, $JCl$, $SnCl_4$. |
| „ | Licht | $Cl_2$, $C_6H_6$, Temperatur. |
| $C_6H_6 + JCl$ | — | — |
| „ | Licht | — |

Ich habe auch die Gefrierpunktserniedrigung von Chlor und Jodchlorid in Benzol bestimmt.

### 4. Die einfache Reaktion von Chlor auf Benzol.

Wie schon bekannt, reagieren Chlor und Benzol im Dunkeln sehr langsam aufeinander. Genauere Messungen zeigen, dass diese Reaktion in fast verschwindend geringem Betrage vor sich geht. Zugeschmolzene Röhren, die 3 ccm $^1/_5$-norm. Lösung von Chlor in Benzol enthielten, wurden im Dunkeln auf 50° erhitzt. Der Titer des Chlors war nach Verlauf von sieben Tagen in den verschiedenen Röhren durchaus nicht konstant, wie die folgende Tabelle zeigt:

| | Chlortiter | Salzsäuretiter |
|---|---|---|
| Anfang: | 33·2 | 0 |
| nach 7 Tagen: | 27·8 | 2·0 |
| | 23·6 | 4·2 |
| | 27·5 | 2·8 |
| | 24·4 | 3·6 |
| | 28·5 | 1·6 |

Hieraus ersehen wir, dass die Geschwindigkeit der einfachen Reaktion sehr klein ist, und dass letztere wahrscheinlich nur mittels der aus dem Glase u. s. w. gelösten Katalysatoren verlaufen kann.

Diese Vermutung wird nicht nur durch den inkonstanten Endtiter, sondern auch durch die gleichzeitige Bildung von Salzsäure bestätigt.

[1]) Wie Herr Thatcher im hiesigen Laboratorium gelegentlich beobachtet hat.

### 5. Jodchlorid als Katalysator.

Jod als Halogenüberträger ist schon seit dem Jahre 1862 bekannt[1]). Zu organischen Synthesen wird es jedoch nicht viel gebraucht, weil man keine „reinen" Produkte erhält, da das Jod auch mit den betreffenden organischen Substanzen reagiert. Bei unserer Reaktion bildet sich zunächst aus dem Jod Jodchlorid. Dieses bleibt aber sodann unverändert und reagiert nicht mit dem Benzol. Bei Gegenwart des Jodchlorids findet gleichzeitig Addition und Substitution statt. Beide Reaktionen werden also durch Jodchlorid beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist messbar.

#### a. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs.

Gebraucht man eine Jodkonzentration von $^1/_{400}$—$^1/_{150}$-norm., ($^1/_2 J_2$ in 400—150 Litern), dann kann man die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs in dem oben beschriebenen Apparate ganz bequem messen.

Wenn man die Versuche auf diese Weise ausführt, findet man, dass die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs ganz regelmässig ist, und zwar verläuft sie mit nur sehr wenigen Störungen wie eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf das Chlor.

Das Jod in der Lösung ist als Jodchlorid vorhanden, und es zeigt sich, dass Jodchlorid im Dunkeln fast gar keine Wirkung auf Benzol ausübt, und deshalb wurde immer sein Titer, der Endtiter der Reaktion, von dem Thiosulfattiter abgezogen, um die Menge des freien Chlors zu finden. Wenn wir die nach der gewöhnlichen Reaktionsformel erster Ordnung berechneten $K$-Werte betrachten, finden wir einen kleinen, aber deutlichen Gang in der Geschwindigkeit (siehe Tabelle 1). Die $K$-Werte werden immer etwas kleiner, und die Reaktion hat eine scheinbare Ordnung von ca. 1·15 statt 1.

Die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Salzsäure in der Lösung. Dies ist ein guter Beweis für die Abwesenheit von $HCl_3$ in Benzollösung, und dafür dass Salzsäure keine beschleunigende Einwirkung hat.

Der Katalysator übt eine regelmässige Wirkung auf die Reaktion aus, und zwar ist die Geschwindigkeit, dem Quadrate der Konzentration des Jodchlorids proportional[2]). Tabelle 2, wo $(JCl)$ die Jodchloridkonzentration bedeutet, zeigt, dass $\frac{K}{(JCl)^2}$ konstant bleibt.

[1]) Müller, Journ. Chem. Soc. 1862, 15.

[2]) Dieselbe Abhängigkeit zwischen Geschwindigkeit und Jodkonzentration ist bei der Bromierung des Benzols zu finden. Obgleich die Reaktion sehr verwickelt

Die Geschwindigkeit ist auch unabhängig von der absoluten Trockenheit des Benzols. Das über Chlorcalcium getrocknete Benzol reagiert ebenso, wie das über Natrium getrocknete. Überschuss von ungelöstem Wasser aber verhindert die Reaktion fast gänzlich, wahrscheinlich durch Zersetzung des Jodchlorids. Der Temperaturkoeffizient ist sehr klein: zwei Versuche, von denen der eine bei 25° und der andere bei 15° ausgeführt wurde, zeigen fast keinen Unterschied.

In den folgenden Tabellen bezeichnet $(JCl)$ die Konzentration dieses Stoffes. $K$ ist nach der Formel $K = \frac{1}{t} \log \frac{(Cl)_{t_0}}{(Cl)_t}$ berechnet, wo:

$(Cl)_{t_0}$ = die Anfangskonzentration des Chlors und
$(Cl)_t$ = die Chlorkonzentration zur Zeit $t$ ist.

Die $K$-Werte sind von den Chlorkonzentrationen nicht ganz unabhängig, und um vergleichbare Werte zu erlangen, sind sie gesondert (als $K_{10}$) für den Teil der Reaktion berechnet, wo $(Cl)$ von ca. 15 ccm bis ca. 5 ccm Thiosulfat abnimmt, also im Mittel ca. 10 ccm Thiosulfat entspricht.

Diese Chlorkonzentrationen $(Cl)$ sind in Kubikcentimetern einer ca. 0·02-norm. Thiosulfatlösung ($Na_2S_2O_3.5H_2O$ in 50 Litern) auf 3 ccm Chlorlösung ausgedrückt und sind gleich dem gesamten Thiosulfattiter minus dem Jodchloridtiter. Die Zeit ist in Minuten ausgedrückt.

Tabelle 1.

Der Einfluss der Konzentration des Jodchlorids auf die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs.

Temperatur 25°.

| $(JCl) = 0{\cdot}00632$ Mol pro Liter. | | | $(JCl) = 0{\cdot}00519$ Mol pro Liter. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
| 0 | 22·54 | — | 0 | 19·25 | — |
| 5 | 18·18 | 0·0186 | 10 | 14·78 | 0·0115 |
| 10 | 14·76 | 0·0184 | 20 | 11·19 | 0·0118 |
| 20 | 10·10 | 0·0176 | 29½ | 8·64 | 0·0117 |
| 30 | 6·91 | 0·0171 | 45 | 5·81 | 0·0116 |
| 45 | 4·09 | 0·0165 | 64¾ | 3·69 | 0·0110 |
| 65 | 1·93 | 0·0164 | 95 | 1·71 | 0·0111 |
| ∞ | 0 | — | ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0{\cdot}0167$ | | | $K_{10} = 0{\cdot}0115$ |
| $(JCl) = 0{\cdot}00435$ Mol pro Liter. | | | $(JCl) = 0{\cdot}00327$ Mol pro Liter. | | |
| 0 | 21.91 | — | 0 | 17·22 | — |
| 5 | 19·71 | 0·0092 | 10 | 15·56 | 0·0044 |
| 15 | 16·11 | 0·0089 | 30 | 12·63 | 0·0045 |

ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung der $J/J_0$-Werte und $\alpha$-Werte der Tabelle 5 (Bruner, Diese Zeitschr. **41**, 521. 1902), dass die Geschwindigkeit proportional dem Quadrate der Jodkonzentration ist.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 12·11 | 0·0086 | 59 | 9·17 | 0·0046 |
| 50 | 8·38 | 0·0084 | 104 | 5·73 | 0·0046 |
| 80 | 4·95 | 0·0081 | 164 | 3·30 | 0·0044 |
| ∞ | 0 | — | 330 | 0·73 | 0·0042 |
| | | $K_{10} = 0·0080$ | ∞ | 0 | — |
| | | | | | $K_{10} = 0·0046$ |

$(JCl) = 0·00218$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 19·54 | — |
| 20 | 17·75 | 0·00208 |
| 70 | 13·82 | 0·00215 |
| 195 | 7·51 | 0·00213 |
| 250 | 5·90 | 0·00208 |
| 315 | 4·35 | 0·00207 |
| 430 | 2·75 | 0·00200 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·00208$ |

Temperatur 15°.

$(JCl) = 0·00519$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 24·87 | — |
| 10 | 18·71 | 0·0123 |
| 20 | 14·09 | 0·0123 |
| $34^3/_4$ | 9·84 | 0·0116 |
| $49^3/_4$ | 6·81 | 0·0113 |
| 65 | 4·77 | 0·0110 |
| 85 | 2·95 | 0·0109 |
| 115 | 1·58 | 0·0104 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0107$ |

$(JCl) = 0·00519$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 15·00 | — |
| 5 | 13·18 | 0·0113 |
| 15 | 10·08 | 0·0115 |
| 25 | 7·98 | 0·0109 |
| 40 | 5·45 | 0·0110 |
| 60 | 3·58 | 0·0104 |
| 80 | 2·21 | 0·0104 |
| 100 | 1·58 | 0·0098 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0109$ |

Temperatur 17°.

$(JCl) = 0·00536$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 19·56 | — |
| $4^3/_4$ | 17·11 | 0·0122 |
| 15 | 12·90 | 0·0121 |
| 25 | 10·00 | 0·0116 |
| 40 | 6·79 | 0·0115 |
| 60 | 3·95 | 0·0116 |
| 125 | 0·87 | 0·0108 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0114$ |

Tabelle 2.

Zusammenfassung.

| | $(JCl)$ in Mol pro Liter | $K$ | $\frac{K}{(JCl)^2}$ |
|---|---|---|---|
| 25° | 0·00632 | 0·0167 | 420 |
| „ | 0·00519 | 0·0115 | 430 |
| „ | 0·00435 | 0·0080 | 425 |
| „ | 0·00327 | 0·0046 | 430 |
| „ | 0·00218 | 0·00208 | 440 |
| | | | 430 |
| 15° | 0·00519 | 0·0109 | 405 |
| „ | 0·00519 | 0·0107 | 400 |
| 17° | 0·00536 | 0·0114 | 400 |

b. Die Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen.

Wie oben erwähnt, können nur sehr verdünnte Lösungen von Salzsäure mit Erfolg titriert werden. Tabelle 3 gibt eine Reihe gleichzeitiger Messungen von Chlor und Salzsäure in demselben Versuche. Die letzten Zahlenkolonnen geben das mit 100 multiplizierte Verhältnis zwischen der aus der Salzsäure berechneten Menge des Chlors $(Cl)_S$, die nur in der Substitutionsreaktion aufgebraucht wird, und dem gesamten Chlor $(Cl)_S + (Cl)_A$, d. h. also die Prozente Chlor, welche substituierend gewirkt haben.

Genauere Versuche in geschlossenen Flaschen zeigten, dass dieses Verhältnis nicht nur von der Konzentration des Chlors, sondern auch von der des Jodchlorids unabhängig ist.

Auch ist die Temperatur von fast gar keinem Einfluss darauf.

Hieraus lässt sich schliessen, dass nur ungefähr 70% des Chlors in der Substitution verschwinden, und dass dieses Verhältnis konstant bleibt. Ich habe versucht nachzuweisen, dass die übrigen 30% Chlor durch die Additionsreaktion verbraucht werden, indem ich das sich hierbei vermutlich bildende Benzolhexachlorid zu bestimmen suchte. Es ist bekannt, dass Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, auf alkoholische Natronlauge nach der Gleichung:

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl$$

reagiert. Versuche, in denen alkoholische Natronlauge mit den Endprodukten der Reaktion von Chlor auf Benzol in Gegenwart von Jodchlorid in Berührung kam, zeigten, dass der Titer der Natronlauge schnell abnimmt.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, durch quantitative Messungen, das Benzolhexachlorid zu bestimmen. Die Messungen wurden in der folgenden Weise ausgeführt:

Tabelle 3.

Die Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen.

| $(Cl)_S + (Cl)_A$ | Baryttiter | $^1/_2(Cl)_S$ | $\frac{(Cl)_S \times 100}{(Cl)_S + (Cl)_A}$ |
|---|---|---|---|
| 15·32 | 0·36 | 5·33 | 70 |
| 13·08 | 1·16 | 4·53 | 69 |
| 9·06 | 2·54 | 3·15 | 70 |
| 6·49 | 3·44 | 2·25 | 69 |
| 4·59 | 4·05 | 1·64 | 72 |
| 0 | 5·69 | 0 | — |
| | | | 70 |

Tabelle 4.

| | Chlorverbrauch | Titer der gebildeten Salzsäure | $\frac{(Cl)_S \times 100}{(Cl)_S + (Cl)_A}$ |
|---|---|---|---|
| 20° | 27·35 | 9·20 | 67 |
| „ | 30·1 | 10·20 | 68 |
| „ | 17·1 | 6·05 | 71 |
| „ | 18·1 | 6·45 | 71 |
| „ | 25·5 | 8·95 | 70 |
| „ | 29·7 | 10·42 | 70 |
| „ | 33·7 | 12·20 | 67 |
| „ | 28·25 | 10·20 | 72 |
| Anderes Benzol: | | | |
| 20° | 14·05 | 4·86 | 69 |
| „ | 16·5 | 5·72 | 69 |
| „ | 11·6 | 3·98 | 69 |
| „ | 17·4 | 5·83 | 67 |
| | | | Mittel 69 |
| 80° | 8·06 | 3·01 | 75 |
| „ | 8·79 | 3·29 | 75 |
| „ | 8·80 | 3·25 | 73 |
| | | | 74 |

Man leitet etwas Chlor in ein bestimmtes Volumen Benzol, in welchem eine kleine Menge Jod gelöst ist. Das Chlor reagiert und bildet Salzsäure, Chlorbenzol und Benzolhexachlorid. Die gebildete Salzsäure wurde titriert, und zwar ist es viel leichter, diese Salzsäure zu titrieren, als eine gegebene Menge Chlor einzuleiten. Die Benzollösung von Chlorbenzol und Benzolhexachlorid wurde getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Sie wurde endlich mit Chlorcalcium getrocknet und ein bestimmter Teil eine halbe Stunde lang mit alkoholischer Natronlauge gekocht. Die Abnahme des Natronlaugetiters entspricht der Konzentration des Benzolhexachlorids.

Wenn $S$ der Salzsäuretiter und $A$ die Abnahme des Natronlaugetiters

von derselben Normalität ist, so ist leicht ersichtlich, dass $\frac{S}{S+A} \cdot 100$ = die Prozente Chlor sind, welche in der Substitutionsreaktion verschwinden.

Tabelle 5, wo sich $S$ und $A$ auf $^1/_{25}$-norm. Lösungen beziehen, zeigt, dass, diese Bestimmungen mit den frühern übereinstimmen.

Tabelle 5.

| Titer der Salzsäure $S$ | Abnahme des Natronlaugetiters $A$ | $\frac{S}{S+A} \times 100$ |
|---|---|---|
| 127 | 48 | 72·5 |
| „ | 50·5 | 72 |
| 152 | 55 | 73·5 |
| | | 72·5 |

Nun wäre es zwar noch interessant gewesen, das gebildete Benzolhexachlorid zu isolieren. Hierbei zeigte sich die Schwierigkeit, dass ein Gemisch von Chlorbenzol und Benzolhexachlorid schwer zu trennen ist. Die Anwendung der fraktionierten Destillation wurde allerdings versucht, aber obgleich unter vermindertem Drucke gearbeitet wurde, destillierte alles zusammen über, und nur in dem Rückstande fanden sich einige Kristalle vor. Indessen scheint aus dem Geruch, aus dem Nachweis mittels alkoholischer Natronlauge und aus den frühern Versuchen ohne Zweifel hervorzugehen, dass Benzolhexachlorid wirklich vorhanden ist.

### c. Die Reaktionen in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Der obige Versuch hat gezeigt, dass die (gesamte) Reaktion in Bezug auf das Chlor eine Reaktion erster Ordnung ist. Um festzustellen, welchen Einfluss die Benzolkonzentration ausübt, müssen wir in einem indifferten Lösungsmittel arbeiten und die Benzolkonzentration verändern. Die meisten organischen Flüssigkeiten werden von Chlor angegriffen, und Tetrachlorkohlenstoff scheint fast das einzige Lösungsmittel zu sein, das für diesen Zweck passend ist.

Ich habe die vorherigen Messungen in Tetrachlorkohlenstofflösung wiederholt und die Reaktionsgeschwindigkeit in 50, 20 und 10-volumprozentiger Lösung von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Das Benzol ist in genügend grossem Überschuss im Verhältnis zum Chlor, so dass man seine Konzentration während des Reaktionsverlaufes als konstant betrachten kann. Aus den Geschwindigkeiten, bei den letzten zwei Konzentrationen (10 und 20% Benzol) kann man den Einfluss der Benzolkonzentration bestimmen. Eine Betrachtung der ganzen

Reihe gibt den Einfluss des Lösungsmittels. Die folgenden Tabellen zeigen, dass der Reaktionsverlauf ganz ähnlich dem in reinem Benzol ist. Die Reaktion verläuft bis zu dem *JCl*-Punkt, die Geschwindigkeit ist proportional der Chlorkonzentration und proportional dem Quadrat der Jodchloridkonzentration, die *K*-Werte nehmen etwas ab, der Temperaturkoeffizient ist sehr klein, die Verteilung zwischen den beiden Reaktionen ist wieder dieselbe. Mit andern Worten: in Tetrachlorkohlenstofflösung messen wir ganz dieselbe Reaktion, die wir vorher im Benzol gemessen haben. In diesen Tabellen ist die Bezeichnungsweise dieselbe wie in Tabelle 1 und 2.

Tabelle 6.

Reaktionsgeschwindigkeit von Chlor auf Benzol in Tetrachlorkohlenstoff mit Jodchlorid als Katalysator.

50 Volumen-% Benzol.

Temp. 25°

$(JCl) = 0.00856$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 12·71 | — | 0 | 11·50 | — |
| 10 | 10·84 | 0·00690 | 10 | 9·68 | 0·00750 |
| 30 | 7·89 | 0·00690 | 30 | 7·00 | 0·00720 |
| 60 | 4·99 | 0·00675 | 60 | 4·48 | 0·00680 |
| 90 | 3·20 | 0·00665 | 85 | 3·08 | 0·00670 |
| 120 | 2·12 | 0·00650 | 115 | 2·04 | 0·00655 |
| ∞ | 0 | — | 17 Stdn. | 0·02 | — |
| | | $K_{10} = 0.00690$ | ∞ | 0 | — |
| | | | | | $K_{10} = 0.00720$ |

| $(JCl) = 0.00607$ Mol pro Liter. | | | $(JCl) = 0.00966$ Mol pro Liter. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 14·34 | — | 0 | 11·37 | — |
| 10 | 13·08 | 0·0040 | 10 | 9·10 | 0·0097 |
| 40 | 9·74 | 0·0042 | 30 | 6·17 | 0·0089 |
| 70 | 7·46 | 0·0041 | 60 | 3·47 | 0·0086 |
| 100 | 5·66 | 0·0040 | 100 | 1·68 | 0·0083 |
| ∞ | 0 | — | 145 | 0·79 | 0·0080 |
| | | $K_{10} = 0.0041$ | ∞ | 0 | — |
| | | | | | $K_{10} = 0.0090$ |

$(JCl) = 0.01075$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 13·32 | — |
| 10 | 10·26 | 0·0113 |
| 20 | 8·07 | 0·0109 |
| 35 | 5·57 | 0·0108 |
| 90 | 1·66 | 0·0100 |
| 108 | 1·12 | 0·0100 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0.0109$ |

## Zusammenfassung.

| $(JCl)$ | $K$ | $\frac{K}{(JCl)^2}$ |
|---|---|---|
| 0·00856 | 0·0069 | 94 |
| 0·00856 | 0·0072 | 98 |
| 0·00607 | 0·0041 | 111 |
| 0·00966 | 0·0090 | 96 |
| 0·01075 | 0·0109 | 94 |
| | | 99 |

## Tabelle 7.

Temp. 25° 20 Volumen-% Benzol.

$(JCl) = 0·0105$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 17·93 | — |
| 20 | 15·30 | 0·00345 |
| 60 | 11·29 | 0·00335 |
| 100 | 8·64 | 0·00315 |
| 160 | 5·84 | 0·00305 |
| 250 | 3·32 | 0·00290 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·00310$ |

$(JCl) = 0·0147$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 29·73 | — |
| 10 | 25·21 | 0·00715 |
| 25 | 19·77 | 0·00710 |
| 40 | 15·70 | 0·00690 |
| 65 | 10·84 | 0·00675 |
| 90 | 7·72 | 0·00650 |
| 130 | 4·63 | 0·00620 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·00620$ |

Temp. 15°

$(JCl) = 0·0172$ Mol pro Liter.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 30·68 | — |
| 10 | 23·88 | 0·0108 |
| 20 | 18·98 | 0·0104 |
| 30 | 15·36 | 0·0100 |
| 50 | 10·09 | 0·0097 |
| 65 | 7·73 | 0·0099 |
| 110 | 3·78 | 0·0083 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0088$ |

$(JCl) = 0·0174$ Mol pro Liter.

| | | |
|---|---|---|
| 0 | 24·21 | — |
| 10 | 19·05 | 0·0104 |
| 20 | 15·13 | 0·0102 |
| 35 | 11·01 | 0·0098 |
| 55 | 7·42 | 0·0093 |
| 80 | 4·67 | 0·0088 |
| ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0088$ |

Temperatur 15°. $(JCl) = 0·0135$ Mol pro Liter.

| Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0 | 22·86 | — |
| 30 | 15·08 | 0·00605 |
| 50 | 11·62 | 0·00590 |
| 70 | 9·08 | 0·00570 |
| 100 | 6·35 | 0·00555 |
| 180 | 2·76 | 0·00500 |
| | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·00535$ |

Zusammenfassung.

| Temp. | Jodchloridkonzentration | $K$ | $\frac{K}{(JCl)^2}$ |
|---|---|---|---|
| 25° | 0·0105 | 0·0031 | 28 |
| „ | 0·0147 | 0·0063 | 29 |
| „ | 0·0172 | 0·0088 | 30 |
| 15° | 0·0174 | 0·0088 | 29 |
| „ | 0·0135 | 0·00535 | 29 |

Tabelle 8.

10 Volumen-% Benzol. Temperatur 25°.

| $(JCl) = 0·0238$ Mol pro Liter. | | | $(JCl) = 0·0210$ Mol pro Liter. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
| 0 | 32·3 | — | 0 | 29·55 | — |
| 10 | 25·4 | 0·0104 | 10 | 24·20 | 0·0087 |
| 20 | 20·0 | 0·0104 | 20 | 20·35 | 0·0081 |
| 30 | 16·1 | 0·0101 | 40 | 14·40 | 0·0078 |
| 50 | 10·7 | 0·0096 | 60 | 10·48 | 0·0075 |
| 80 | 6·06 | 0·0091 | 100 | 6·05 | 0·0069 |
| ∞ | 0 | — | ∞ | 0 | — |
| | | $K_{10} = 0·0085$ | | | $K_{10} = 0·0065$ |

| $(JCl)$ | $K$ | $\frac{K}{(JCl)^2}$ |
|---|---|---|
| 0·0238 | 0·0085 | 15 |
| 0·0210 | 0·0065 | 15 |
| | | 15 |

Tabelle 9.

Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen:

| | Chlorverbrauch | Gebildete Salzsäure | $\frac{(Cl)_S}{(Cl)_A + (Cl)_S} \times 100$ |
|---|---|---|---|
| 60% Benzol | 44·0 | 15·4 | 70 |
| | 43·8 | 14·9 | 68 |
| 30% „ | 24·1 | 8·0 | 67 |
| | 39·8 | 14·35 | 72 |
| | 28·3 | 9·75 | 69 |
| | 26·6 | 9·30 | 70 |
| | 30·4 | 10·85 | 71 |
| 10% „ | 20·6 | 7·35 | 71 |

Tabelle 10.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit:

| % Benzol | $\frac{K}{(JCl)^2}$ | $\frac{K}{(JCl)^2 \cdot (C_6H_6)}$ |
|---|---|---|
| 100 | 430 | 430 |
| 50 | 99 | 200 |
| 20 | 29 | 150 |
| 10 | 15 | 150 |

Die Tabellen zeigen, dass in 20%iger Lösung $\frac{K}{(JCl)^2}$ ungefähr zweimal so gross ist, als in der 10%igen Lösung. Die Veränderung im Lösungsmittel in den zwei Versuchen ist klein, und wir können schliessen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Benzolkonzentration ist.

Die Abnahme der Werte von $\frac{K}{(C_6H_6)(JCl)^2}$ in Tabelle 10 zeigt, dass die Verzögerung der Reaktion mit steigender Tetrachlorkohlenstoffkonzentration nicht nur durch Abnahme der Benzolkonzentration, sondern auch durch Einfluss des Lösungsmittels hervorgerufen wird. Die physikalischen Eigenschaften (Dichte, Dampfdruck, Viskosität u. s. w.) von Gemischen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff stimmen ziemlich genau mit der Summe der einzelnen Werte, die man aus den vorhandenen Molekularkonzentrationen berechnen kann, überein[1]). Aber der Einfluss der Änderungen des Lösungsmittels, berechnet durch die Werte von $\frac{K}{(C_6H_6)(JCl)^2}$, ist in diesem Falle nicht linear. Wahrscheinlich wird jedoch dieser Einfluss dem angeführten Ausdrucke nicht direkt proportional sein. Es wäre interessant, die Überlegung von Nernst und Hohmann[2]) auf diesen Fall anzuwenden, jedoch fehlen zur Zeit noch einzelne der nötigen experimentellen Daten.

### d. Zustand des Chlors und des Jodchlorids in Benzollösung.

Um einen weitern Faktor zu den oben erwähnten kinetischen Messungen zu bekommen, habe ich versucht, den Zustand des Chlors und des Jodchlorids in Benzollösung zu bestimmen.

Chlor reagiert im Dunkeln so langsam auf Benzol, dass man durch Gefrierpunktserniedrigung die Molekulargrösse des Chlors in Benzollösung bestimmen kann. Es wurde ein etwas modifizierter Gefrierpunktserniedrigungsapparat angewandt. Die innere Röhre des Apparats, in der sich das Benzol befindet, ist mit einer kapillaren Röhre versehen, so dass man leicht Chlor hineinleiten kann (Fig. 2). Der Rührer wurde elektromagnetisch betrieben[3]). Ein ganz einfacher und bequemer Unterbrecher dazu besteht aus einem in Fig. 3 abgebildeten Pendel. Der dünne Draht $AB$, der durch einen dicken Draht $ASD$ mit dem Pendel verbunden ist, bewegt sich auf und ab, und $B$ taucht bei jeder Schwin-

[1]) Zawidzki, Diese Zeitschr, **35**, 129 (1900). — Thorpe und Rodger Journ. Chem. Soc. **71**, 362 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 345. 352 (1893).

[3]) Ostwald-Luther, Physik.-chemische Messungen. S. 294.

gung in das Quecksilber $Q$ ein. Der dicke Draht ist in $S$ so angebracht, dass die Horizontalbewegung des Pendels eine vertikale Bewegung des Drahtes $AB$ hervorbringt. Wenn sich die Quecksilberoberfläche in der richtigen Höhe befindet, genügt eine sehr kleine Pendelbewegung, um den Strom periodisch zu schliessen und zu unterbrechen. Der Hauptvorteil dieses Unterbrechers liegt darin, dass er mit ganz geringen Mitteln herstellbar ist.

Fig. 2.

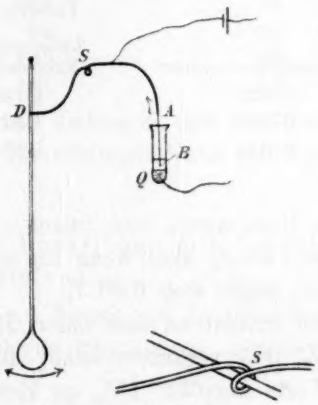



Fig. 3.

Der Versuch wurde in der gewöhnlichen Weise, aber im Dunkeln ausgeführt, und das Chlor durch Titrierung bestimmt. Mit jeder Benzolprobe wurde immer nur eine Erniedrigung gemessen. In der folgenden Tabelle ist die Chlorkonzentration in g-Äquivalenten ($Cl$) pro 100 g Benzol angegeben.

Tabelle 11.

| Chlorkonzentration | Erniedrigung | Molekulargrösse |
|---|---|---|
| 0·0161 | 0·448° | $0·89 \times Cl_2$ |
| 0·0101 | 0·292 | 0·87 |
| 0·0200 | 0·590 | 0·85 |
| 0·0116 | 0·321 | 0·90 |
| 0·0144 | 0·400 | 0·90 |
| 0·0162 | 0·451 | 0·90 |
| | | $0·88 \times Cl_2$ |

Der Molekularzustand des Jodchlorids in Benzollösung ist ebenfalls untersucht worden. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt:

Der Gefrierpunkt der Benzolprobe wurde zuerst gemessen. Darauf wurde Jod hinzugefügt und sowohl die Erniedrigung als auch die Jodkonzentration bestimmt. Chlor wurde dann hineingeleitet, ab nur so viel,

dass noch etwas Jod übrig blieb. Der Gefrierpunkt der Jod- und Jodchloridlösung wurde dann bestimmt, die Erniedrigung, welche durch das ungebundene Jod erzeugt wird, berechnet und von der gesamten Erniedrigung abgezogen, woraus dann die Molekulargrösse des Jodchlorids berechnet werden konnte.

In der folgenden Tabelle ist die Jodchloridkonzentration in g-Mole ($JCl$) pro 100 g Benzol ausgedrückt:

Tabelle 12.

| Jodchloridkonzentration | Entsprechende Erniedrigung | Molekulargrösse |
|---|---|---|
| 0·0122 | 0·748° | 0·82 × $JCl$ |
| 0·0153 | 0·871 | 0·88 „ |
| 0·0144 | 0·850 | 0·85 „ |
| | | 0·85 × $JCl$ |

Nach Beckmann und Stock[1]) zeigt Jod eine scheinbare Molekulargrösse 1·40.$J_2$, aber wenn für die Bildung der festen Lösung korrigiert wird, ergibt sich 0·90.$J_2$.

Sonach scheint es, dass Chlor, Jod und Jodchlorid in Benzollösung als $Cl_2$, $J_2$, $JCl$ vorhanden sind, aber in allen diesen Fällen finden wir die Werte ungefähr 15% zu klein.

e. Einwirkung von Jodchlorid auf Benzol im Sonnenlichte.

Wie oben erwähnt, reagieren Benzol und Jodchlorid im Dunkeln sehr langsam aufeinander, aber im Licht findet eine Reaktion statt, und die braune Farbe des Jodchlorids geht in die violette des Jods über. In der Meinung, dass vielleicht ein Zusammenhang zwischen dieser Reaktion und derjenigen zwischen Chlor und Benzol mit Jodchlorid als Katalysator bestehen könnte, habe ich die Reaktionsprodukte untersucht.

Vorausgesetzt, dass Jodchlorid durch Spaltung in Jod und Chlor übergeht, sollte man erwarten, dass die Reaktion zwischen dem durch das Licht freigemachten Chlor und dem Benzol durch den Überschuss des Jodchlorids katalysiert sofort vor sich gehen würde. Mit andern Worten: wenn diese Voraussetzung richtig ist, sollte man finden, dass 70% des verschwundenen Chlors substituierend gewirkt haben, und dass 30% addiert worden sind.

Versuche, in denen Lösungen von Jodchlorid in Benzol (mit etwas überschüssigem Jod) in zugeschmolzenen Röhren in das Sonnenlicht gelegt wurden, und in denen der Chlorverbrauch und die Salzsäurebildung

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 126 (1895).

gemessen wurden, ergaben das unerwartete Resultat, dass nur Substitution vor sich geht.

Die folgende Tabelle zeigt, dass die Hälfte des Chlors als Salzsäure erscheint:

Tabelle 13.

| Chlorverbrauch | Gebildete Salzsäure | $\frac{(Cl)_S}{(Cl)_A + (Cl)_S} \times 100$ |
|---|---|---|
| 13·9 ccm | 6·6 ccm | 95 |
| 12·9 | 6·3 | 98 |
| 10·9 | 4·9 | 90 |
| 28·9 | 14·2 | 98 |
| 28·6 | 14·1 | 99 |

Aus diesen Versuchen muss man schliessen, dass die Reaktion nicht infolge einer Lichtverschiebung des Gleichgewichts $2JCl \rightleftarrows Cl_2 + J_2$ stattfindet.

### f. Zusammenfassung der Reaktionen mit Jodchlorid als Katalysator.

Wenn Chlor auf überschüssiges Benzol mit Jodchlorid als Katalysator reagiert, finden wir, dass beide Reaktionen, Addition und Substitution, stattfinden.

Die Geschwindigkeit des ganzen Chlorverbrauchs kann man in der folgenden Weise ausdrücken:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(C_6H_6)(JCl)^2.$$

Wenn das Medium Benzol ist, sind die $K$-Werte viel grösser als in Tetrachlorkohlenstoff.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist klein:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}05.$$

Die Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen ist unabhängig von der Benzol- und Chlorkonzentration, der Jodchloridkonzentration, dem Lösungsmittel und auch fast unabhängig von der Temperatur:

$$\frac{(Cl)_S}{(Cl)_A + (Cl)_S} = 0{\cdot}70, \quad \frac{(Cl)_A}{(Cl)_S + (Cl)_A} = 0{\cdot}30.$$

Dieses Verhältnis kann durch die Gleichung:

$$8\,C_6H_6 + 10\,Cl_2 = 7\,C_6H_5Cl + 7\,HCl + C_6H_6Cl_6$$

dargestellt werden[1]). Chlor und Jodchlorid sind als $Cl_2$ und $JCl$ in

[1]) Die Resultate sind nicht genügend genau, um zu entscheiden, ob das Verhältnis zwischen dem gebildeten $C_6H_6Cl_6$ und $(C_6H_5Cl + HCl)$ 1 : 6 oder 1 : 7 oder 1 : 8 ist. In der obigen Gleichung ist dieses Verhältnis = 1 : 7 angenommen.

Benzollösung vorhanden. Jodchlorid reagiert im Dunkeln fast gar nicht auf Benzol, aber im Sonnenlicht verschwindet Chlor, wobei die Substitutionsreaktion allein stattfindet.

Eine Erörterung der Resultate ist für eine spätere Abteilung vorbehalten.

### 6. Zinntetrachlorid als Katalysator.

Die zweite Gruppe von Katalysatoren, die ich untersucht habe, ist die der metallischen Chloride. Diese Chloride (siehe Einleitung) sind als substituierende Katalysatoren bekannt und werden vielfach zu organischen Darstellungen gebraucht. In Gegenwart von Feuchtigkeit verlieren diese Chloride ihre katalytischen Eigenschaften[1]). Von denen, die in Benzol löslich sind, und die ich untersucht habe, scheint Zinntetrachlorid der für meinen Zweck geeignetste zu sein.

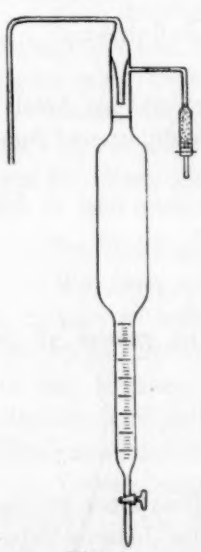


Fig. 4.

Als Katalysatorlösung diente eine Lösung des Chlorids in getrocknetem Benzol. Die Versuche wurden mit über Natrium getrocknetem Benzol, das aus einer Bürette (Fig. 4) ausgemessen wurde, gemacht. Ein bestimmtes Volumen Benzol und Katalysatorlösung wurde in das Röhrengefäss (Figur 1) gebracht. Über Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas wurde dann durch das Kapillarrohr (und die Pipette) hineingeleitet und die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs, wie zuvor gemessen.

Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist die Reaktionsordnung genau 1 und die Geschwindigkeit proportional der Katalysatorkonzentration. Der Temperaturkoeffizient ist 1·5 für 10°.

Da die sehr verdünnten Lösungen von $SnCl_4$ kein Jod aus Jodkalium freimachen, ist in diesem Falle die Chlorkonzentration $(Cl)$ unmittelbar proportional dem Thiosulfattiter.

Wir können diese Resultate durch die Gleichungen:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(SnCl_4), \quad \frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}5$$

zusammenfassen.

Die gute Übereinstimmung der obigen Zahlen ist ein befriedigender Beweis dafür, dass keine Fehlerquelle im Apparat oder in der Versuchsmethode liegt.

---

[1]) Seelig, Lieb. Ann. **237**, 178 (1886).

Tabelle 14.

Zinntetrachlorid als Katalysator.

| Zeit | $(SnCl_4)^1) = 4{\cdot}00$. $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(SnCl_4)^1) = 3{\cdot}00$. $(Cl)$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 19·45 | — | 0 | 21·69 | — |
| 5 | 16·55 | 0·0140 | 10 | 17·00 | 0·0106 |
| 10 | 14·14 | 0·0139 | 15 | 15·00 | 0·0107 |
| 15 | 12·03 | 0·0139 | 25 | 11·75 | 0·0106 |
| 25 | 8·67 | 0·0140 | 35 | 9·20 | 0·0106 |
| 35 | 6·28 | 0·0140 | 45 | 7·20 | 0·0106 |
| 45 | 4·60 | 0·0139 | 60 | 5·08 | 0·0105 |
| 60 | 2·90 | 0·0138 | 75 | 3·55 | 0·0105 |
| 80 | 1·50 | 0·0139 | 90 | 2·50 | 0·0104 |
| 110 | 0·60 | 0·0137 | ∞ | 0·00 | — |
| ∞ | 0·00 | — | | | 0·0106 |
| | | 0·0139 | | | |

| | $(SnCl_4)^1) = 2{\cdot}00$ | | | $(SnCl_4)^1) = 1{\cdot}07$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 19·80 | — | 0 | 22·45 | — |
| 5 | 18·32 | 0·00680 | 5 | 21·48 | 0·00380 |
| 15 | 15·54 | 0·00710 | 15 | 19·62 | 0·00385 |
| 25 | 13·25 | 0·00700 | 30 | 17·30 | 0·00375 |
| 40 | 10·40 | 0·00700 | 45 | 15·30 | 0·00370 |
| 55 | 8·15 | 0·00700 | 60 | 13·30 | 0·00380 |
| 75 | 5·98 | 0·00690 | 85 | 10·70 | 0·00380 |
| 105 | 3·70 | 0·00695 | 145 | 6·40 | 0·00375 |
| 165 | 1·52 | 0·00675 | ∞ | 0·00 | — |
| ∞ | 0·00 | — | | | 0·00380 |
| | | 0·00695 | | | |

| $(SnCl_4)^1)$ | $K$ | $\frac{K \times 10^4}{(SnCl_4)}$ |
|---|---|---|
| 4·00 | 0·01390 | 34·8 |
| 3·00 | 0·01060 | 35·3 |
| 2·00 | 0·00695 | 34·8 |
| 1·07 | 0·00380 | 35·5 |

Ich habe auch das Verhältnis zwischen Chlorverbrauch und Salzsäurebildung gemessen. Doch kann man nur dann, wenn man mit sehr verdünnten Zinntetrachloridlösungen arbeitet, Salzsäure mit $^1/_{50}$-norm. Barytwasser genau bestimmen.

Ich habe eine sehr verdünnte Katalysatorlösung genommen und die Reaktion in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Die Dauer der

[1]) Die Konzentration des Zinntetrachlorids ist in willkürlichen Einheiten ausgedrückt, und zwar entspricht die Einheit der Konzentration einem Gehalt von ca. 0·015 Mol pro Liter.

Temperaturkoeffizient.

| Zeit | Temp. 25° (Cl) | K | Zeit | Temp. 15° (Cl) | K |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 13·01 | — | 0 | 15·08 | — |
| 25 | 8·50 | 0·0074 | 10 | 13·48 | 0·0048 |
| 40 | 6·73 | 0·0072 | 20 | 12·25 | 0·0045 |
| 60 | 4·70 | 0·0074 | 45 | 9·30 | 0·0047 |
| 85 | 3·10 | 0·0073 | 95½ | 5·20 | 0·0049 |
| 110 | 1·99 | 0·0074 | 110 | 4·70 | 0·0046 |
| ∞ | 0·00 | — | 140 | 3·31 | 0·0047 |
| | | 0·0073 | 170 | 2·42 | 0·0047 |
| | | | ∞ | 0·00 | — |
| | | | | | 0·0047 |

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}55.$$

Stärkere Lösung:

| | Temp. 25° | | | Temp. 15° | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 27·25 | — | 0 | 24·70 | — |
| 5 | 22·19 | 0·0178 | 5 | 21·55 | 0·0120 |
| 10 | 18·01 | 0·0179 | 15 | 16·22 | 0·0122 |
| 15 | 14·94 | 0·0174 | 25 | 12·45 | 0·0119 |
| 25 | 10·02 | 0·0173 | 40 | 8·37 | 0·0118 |
| 40 | 5·54 | 0·0173 | 70 | 3·62 | 0·0119 |
| 60 | 2·49 | 0·0173 | ∞ | 0·00 | — |
| ∞ | 0·00 | — | | | 0·0119 |
| | | 0·0175 | | | |

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}47.$$

Reaktion betrug zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur und fünf Stunden bei 80°. Die folgenden Messungen zeigen, dass nur Substitution stattfindet. Sie sind auch ein guter Beweis, dass Salzsäure keine Einwirkung auf Benzol ausübt.

Tabelle 14a.

| Chlorverbrauch | Gebildete Salzsäure | $\frac{(Cl)s}{(Cl)s + (Cl)_A} \times 100$ |
|---|---|---|
| 36·65 | 17·95 | 98 |
| 35·40 | 17·65 | 100 |
| 36·80 | 18·20 | 99 |
| 31·50 | 15·40 | 98 |

Die Unveränderlichkeit des Titers der alkoholischen Natronlauge beweist, dass kein Additionsprodukt vorhanden ist.

### 7. Eisenchlorid als Katalysator.

Zur Übertragung von Halogen werden Eisen und Eisensalze vielfach gebraucht. Eisenchlorid ist ein ausgezeichneter Katalysator für diese Chlorierungsreaktion.

Die unter dem Einflusse dieses Katalysators stattfindende Reaktion ist nicht leicht zu messen, weil wir jede Spur von Wasser ausschliessen müssen. Die Lösungen sind sehr hygroskopisch, und obgleich Modifikationen des Apparats viele Fehler eliminierten, sind die Resultate nicht so genau wie die der vorher gemessenen Reaktionen. Es zeigte sich, dass die beste Methode die war, das Benzol über Natrium zu trocknen, mit dem Katalysator einige Stunden stehen zu lassen und dann getrocknetes Chlor einzuleiten, worauf wie vorher titriert wurde.

Die Resultate[1]) waren genau genug, um zu zeigen, dass der Reaktionsverlauf ein solcher erster Ordnung ist, sowie dass die Geschwindigkeit proportional der Konzentration des Eisenchlorids ist.

Tabelle 15.

| $(FeCl_3) = 1$ | | | $(FeCl_3) = 2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | $(Cl)$ | $K$ | Zeit | $(Cl)$ | $K$ |
| 0 | 20·84 | — | 0 | 19·09 | — |
| 10 | 19·30 | 0·0033 | 10 1/4 | 16·30 | 0·0068 |
| 25 | 17·50 | 0·0030 | 25 | 13·25 | 0·0064 |
| 45 | 15·55 | 0·0028 | 45 | 10·21 | 0·0060 |
| 90 | 12·16 | 0·0026 | 70 | 7·90 | 0·0055 |
| 165 | 8·40 | 0·0023 | ∞ | 0 | — |
| ∞ | 0 | — | | | |

Die Änderung der $K$-Werte ist zwar gross; ich habe mich aber überzeugt, dass der Reaktionsverlauf wirklich erster Ordnung ist, und dass die Störungen nicht von der Chlorkonzentration abhängen. Denn erstens sind die Abweichungen umso kleiner, je vorsichtiger man arbeitet, zweitens nehmen die $K$-Werte, auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringer Chlorkonzentration gemessen wird, und man dann mehr Chlor einleitet, worauf die Geschwindigkeit wieder gemessen wird, nicht zu, sondern ab, und wir bekommen eine Reaktionsordnung, die scheinbar kleiner als 1 ist.

| Chlorkonzentration | $K$ |
|---|---|
| 5·5 | 37 |
| mehr Chlor eingeleitet | |
| 16·0 | 25 |

[1]) Die langsam verlaufende Reaktion $FeCl_3 + C_6H_6 = FeCl_2 + C_6H_5Cl + HCl$ würde diese Messungen sehr wenig stören: **Thomas**, Compt. rend. **126**, 1211.

Man kann nicht mit Sicherheit gleich starke Lösungen herstellen, um den Temperaturkoeffizient zu bestimmen. Ich habe jedoch diesen Koeffizienten in der folgenden Weise untersucht.

Die Reaktion wurde bei 25° gemessen, dann die Lösung schnell abgekühlt und die Geschwindigkeit bei 16° gemessen, worauf die Lösung abermals auf 25° erhitzt und die Geschwindigkeit nochmals gemessen wurde. Das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit bei 16° und das Mittel aus den beiden Geschwindigkeiten bei 25° gibt den Temperaturkoeffizient zwischen diesen beiden Temperaturen.

Der in der umgekehrten Richtung angestellte Versuch gibt mit dem frühern übereinstimmende Werte. Aus den Zahlen geht offenbar hervor, dass wir einen grossen Temperaturkoeffizienten (ungefähr 2·5 für 10°) haben.

| Temperatur | $K$ | Koeffizient für 9° |
|---|---|---|
| 25 | 140 | |
| 16 | 45 | 2·6 |
| 25 | 95 | |
| 16 | 44 | |
| 25 | 73 | 2·2 |
| 16 | 23 | |

Es zeigt sich auch durch den Nachweis mit alkoholischer Natronlauge, dass in dieser Reaktion kein Benzolhexachlorid gebildet wird, mit andern Worten: es findet nur die Substitutionsreaktion statt.

Der Unterschied zwischen dieser und der Reaktion mit Zinntetrachlorid als Katalysator liegt hauptsächlich in dem Temperaturkoeffizienten. Wir können die Resultate durch die Gleichungen:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(FeCl_3), \quad \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2{\cdot}5$$

zusammenfassen.

### 8. Reaktion mit einem Gemisch von Jodchlorid und Zinntetrachlorid als Katalysator.

Vom theoretischen Standpunkt ist es von Interesse, die zwei verschiedenen Chlorierungen gleichzeitig stattfinden zu lassen.

Versuche mit gemischten Katalysatoren sind von Price[1]) und Brode[2]) ausgeführt worden. Der Einfluss derartiger Gemische kann nicht immer als die Summe ihrer Einzeleinflüsse betrachtet werden, und

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 477 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

diese Abweichungen sind in Bezug auf den Mechanismus der Reaktion interessant.

Ich habe zunächst den Einfluss eines Gemisches von Jodchlorid und Zinntetrachlorid gemessen. Diese beiden Stoffe scheinen in Benzollösung keinen Einfluss aufeinander auszuüben, und der Endtiter entsprach auch bei dieser Reaktion dem Titer des Jodchlorids.

Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmt die Summe der einzelnen Geschwindigkeitswerte $K_{JCl} + K_{SnCl_4}$ mit dem gefundenen Werte $K_{(JCl + SnCl_4)}$ ziemlich gut überein. Die etwa 15% zu hohen Werte für $K_{(JCl + SnCl_4)}$ haben nicht viel Bedeutung, wenn man bedenkt, dass dem $K_{JCl}$ ein unverkennbarer Gang anhaftet, und die angenommenen Werte vielleicht zu klein sind. Interessant aber ist in dem Werte $K_{(JCl + SnCl_4)}$, dass kein Gang bemerkbar ist.

Tabelle 16.

Ein Gemisch von Jodchlorid und Zinntetrachlorid als Katalysator.

Zinntetrachlorid:

| Zeit | $(Cl)$ | $K_{SnCl_4}$ | Zeit | $(Cl)$ | $K_{SnCl_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 28·20 | — | 0 | 17·85 | — |
| 10 | 23·28 | 0·0082 | 10 | 14·68 | 0·0086 |
| $27^1/_2$ | 16·70 | 0·0083 | 20 | 12·18 | 0·0083 |
| 45 | 12·06 | 0·0082 | 40 | 8·20 | 0·0085 |
| ∞ | 0 | — | 70 | 4·85 | 0·0081 |
| | | 0·0082 | ∞ | 0 | — |
| | | | | | 0·0084 |

Zinntetrachlorid + Jodchlorid:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_{SnCl_4}$ | = 0·0083 | | $K_{SnCl_4}$ | = 0·0062 | |
| $K_{JCl}$ | = 0·0051 | | $K_{JCl}$ | = 0·0058 | |
| Zeit | $(Cl)$ | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ | Zeit | $(Cl)$ | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ |
| 0 | 20·85 | — | 0 | 19·99 | — |
| 10 | 14·68 | 0·0152 | 5 | 17·29 | 0·0126 |
| 20 | 10·52 | 0·0148 | 10 | 15·05 | 0·0125 |
| 35 | 6·18 | 0·0151 | 20 | 11·11 | 0·0128 |
| 60 | 2·60 | 0·0151 | 30 | 8·74 | 0·0120 |
| ∞ | 0 | — | $50^1/_2$ | 4·41 | 0·0130 |
| | | | 70 | 2·39 | 0·0132 |
| | | | ∞ | 0 | — |
| | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ | 0·0151 | | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ | = 0·0127 |
| | $K_{SnCl_4} + K_{JCl}$ | 0·0134 | | $K_{SnCl_4} + K_{JCl}$ | = 0·0120 |

$K_{SnCl_4}$ = 0·0083 $K_{JCl}$ = 0·0026

| Zeit | $(Cl)$ | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ |
|---|---|---|
| 0 | 36·30 | — |
| 5 | 31·70 | (0·0118) |

| Zeit | $(Cl)$ | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ |
|---|---|---|
| 15 | 23·68 | 0·0124 |
| 25 | 17·61 | 0·0125 |
| 50 | 8·30 | 0·0128 |
| 70 | 4·78 | 0·0126 |
| ∞ | 0 | — |

$K_{(SnCl_4+JCl)} = 0{\cdot}0126$
$K_{SnCl_4} + K_{JCl} = 0{\cdot}0109$

Zinntetrachlorid:

| Zeit | $(Cl)$ | $K_{SnCl_4}$ |
|---|---|---|
| 0 | 30·40 | — |
| 15 | 24·85 | 0·0059 |
| 60 | 13·65 | 0·0058 |
| 105 | 7·58 | 0·0057 |
| ∞ | 0 | — |
| | | 0·0058 |

Zinntetrachlorid + Jodchlorid

$K_{SnCl_4} = 0{\cdot}0058$
$K_{JCl} = 0{\cdot}0045$

| Zeit | $(Cl)$ | $K_{(SnCl_4+JCl)}$ |
|---|---|---|
| 0 | 29·50 | — |
| 4·9 | 25·92 | 0·0112 |
| 15 | 20·10 | 0·0111 |
| 30 | 13·80 | 0·0110 |
| 50 | 7·90 | 0·0114 |
| 80 | 3·39 | 0·0117 |
| ∞ | 0 | — |

$K_{(SnCl_4+JCl)} = 0{\cdot}0113$
$K_{SnCl_4} + K_{JCl} = 0{\cdot}0103$

### 9. Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Wenn Chlor im Lichte auf Benzol reagiert, wird Benzolhexachlorid gebildet, und zwar findet ausschliesslich die Additionsreaktion statt. Die folgenden gleichzeitigen Messungen von Salzsäure und Chlor beweisen, dass keine Salzsäure während des Reaktionsverlaufes gebildet wird.

| Chlortiter | Salzsäuretiter |
|---|---|
| 22·9 | 0·7 |
| 14·0 | 1·0 |
| 8·25 | 0·9 |
| 1·5 | 1·1 |

Wasser übt keinen verzögernden Einfluss aus, im Gegensatz zu der Reaktion mit Katalysatoren. Versuche, die Faktoren, die in dieser Reaktion massgebend sind, zu bestimmen, sind in einer ganz ähnlichen Weise ausgeführt worden, wie es Goldberg[1]) bei der photochemischen Reaktion der Oxydation von Chinin durch Chromsäure getan hat.

Dünnwandige Glasröhren, welche verdünnte Chlorlösungen enthielten, wurden in diffuses Tageslicht, resp. Sonnenlicht gelegt. Wenn man Parallelversuche mit verschiedenen Chlorkonzentrationen ausführt, kann

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 1 (1902).

man die scheinbare Ordnung des Reaktionsverlaufes in Bezug auf Chlor bestimmen. Gerade wie in dem Goldbergschen Versuche wird eine erhebliche Störung durch die Absorption des Lichtes durch einen der reagierenden Stoffe, nämlich das Chlor, verursacht, und man muss daher, um die richtige Reaktionsordnung zu bestimmen, eine grosse Korrektion anbringen.

Wie bekannt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht direkt von der Menge des absorbierten Lichtes, sondern von der Lichtstärke in der Lösung ab. Wenn die reagierenden Stoffe Licht absorbieren, ist die Intensität des Lichtes in verdünnten Lösungen grösser als in konzentrierten, und deshalb finden wir eine scheinbar zu kleine Ordnung der Reaktion.

Die Sache ist von Gros[1]) mathematisch behandelt worden, und die von ihm angegebene Formel zeigt, dass, wenn $n$ die Ordnung der Reaktion ist, die scheinbare Ordnung zwischen $n-1$ und $n$ liegt (Goldberg).

Derartige Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Chlor zeigen eine scheinbare Ordnung des Reaktionsverlaufes von ungefähr 1·3.

In der folgenden Tabelle ist $A_1$, $A_2$ gleich der Chlorkonzentration am Anfang und $E_1$, $E_2$ am Ende der Versuche. Die Reaktionsordnung $n$ ist annähernd gleich 1 und ist nach der Formel:

$$\frac{A_1 - E_1}{A_2 - E_2} = \left(\frac{A_1 + E_1}{A_2 + E_2}\right)^n$$

berechnet.

| Anfangstiter $A_1$, $A_2$ | Endtiter $E_1$, $E_2$ | Scheinbare Ordnung des Reaktionsverlaufes: $n$ |
|---|---|---|
| 26·10 | 18·25 | 1·25 |
| 10·85 | 8·10 | |
| 34·00 | 27·40 | 1·55 |
| 20·00 | 17·00 | |
| 36·15 | 30·55 | 1·15 |
| 16·70 | 14·40 | |

Es stellte sich aber heraus, dass eine Chlorlösung in Tetrachlorkohlenstoff, die als Lichtfilter (siehe Goldberg) gebraucht wird, eine starke Verzögerung der Reaktion bewirkt. Die folgende Tabelle zeigt, dass der Endtiter im Rohre, wenn dasselbe durch Chlorlösung geschützt war, bedeutend grösser ist, als wenn nur Tetrachlorkohlenstoff als Lichtfilter angewendet wurde.

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 157 (1901).

Dicke der Lichtfilterschicht. = 0·25 cm.

| Lichtfilter | Anfangstiter | Endtiter |
|---|---|---|
| Tetrachlorkohlenstoff | 29·95 | 12·90 |
| $^1/_{10}$-norm. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff | 29·95 | 17·80 |

Hieraus folgt also, dass die wahrscheinliche Ordnung des Reaktionsverlaufes 2 ist.

Aus diesen Resultaten können wir den interessanten Schluss ziehen, dass die Ordnung des Reaktionsverlaufes im Lichte nicht dieselbe ist, als in Gegenwart von Katalysatoren.

Die Versuche, wie oben ausgeführt, haben 1·3 für die Ordnung ergeben, und es ist nur auf einen theoretischen Beweis hin die grosse Korrektion von 1·3 auf 2 vorgenommen worden. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus ist diese Änderung aber von grossem Interesse, und ich habe daher versucht, diese Korrektion in irgend einer Weise zu messen oder zu eliminieren.

Herr Dr. Luther hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man den Einfluss der Lichtfilter von verschiedenen Chlorkonzentrationen gemessen hat, man die obige Korrektion bestimmen und hinzufügen kann. Diesen Gedanken habe ich etwas weiter verfolgt und bin zu einer Methode (einer gegenseitigen Schutzwirkung) gelangt, durch die der Einfluss der Absorptionswirkung eliminiert wird.

Ich habe zwei flache Gefässe aus Glasplatten hergestellt und die Reaktion in solchen Gefässen ausgeführt. Wenn die Gefässe, die die zwei Lösungen von verschiedenen Konzentrationen enthalten, wie in Fig. 5 zusammengestellt sind, und von beiden Seiten gleich belichtet werden, so lässt sich beweisen, dass die Lichtstärke in den beiden Lösungen annähernd gleich sein muss. Die konzentrierte Lösung ist teilweise durch die verdünnte Lösung hindurch belichtet worden, und umgekehrt. Die stärkere Belichtung der konzentrierten Lösung wird durch ihr stärkeres Absorptionsvermögen aufgewogen, wodurch, wie im folgenden nachgewiesen wird, das obige Resultat erzielt wird.

Wenn Lichtstrahlen durch eine absorbierende Lösung hindurchgehen, ist die Abnahme der Lichtstärke durch die Gleichung $I_x = I_0 . \alpha^x$ gegeben,

wo $I_0$ = die Intensität des eindringenden Lichts,

$I$ = die Intensität nach der Durchwanderung der Schicht $x$ sind,

und $\alpha$ von der absorbierenden Lösung abhängt.

Vorausgesetzt, dass das Beersche Verdünnungsgesetz gültig ist, so ist $\alpha = m^c$,

wo $m$ den Transparenzkoeffizienten des gelösten Stoffs

und $c$ die Konzentration des letztern bedeuten.

Somit ist $I_x = I_0 . m^{cx}$.

Die mittlere Lichtstärke (Fig. 6) in der Schicht $OAPB$

$$= \frac{\text{Fläche } OAPB}{x},$$

oder proportional der Fläche, wenn die Schichtdicke konstant ist:

$$\text{Fläche } OAPB = \int_0^x I_x . dx = \int_0^x I_0 . m^{cx} dx$$

$$= I_0 \left[ \frac{m^{cx}}{c \ln m} \right]_0^x = I_0 . \frac{m^{cx} - 1}{c \ln m} .$$

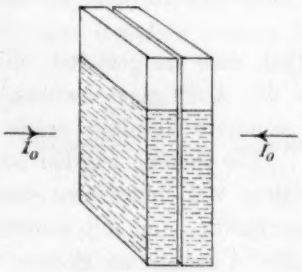



Fig. 5.

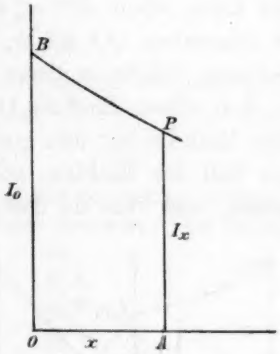



Fig. 6.

Aus diesem Ansatz kann man die Lichtstärke in den zwei Lösungen berechnen. Für unsere Zwecke wollen wir annehmen, dass die eine Lösung doppelt so konzentriert sei als die andere.

Wenn wir die Figuren zeichnen, können wir die Lichtstärke als die Summe von zwei Flächen betrachten. Aus Fig. 7 sehen wir, dass die Lichtstärke in Gefäss 1 proportional:

$$\left( I_0 \frac{m^{cx} - 1}{c \ln m} \right) + \left( I_0 m^{2cx} . \frac{m^{cx} - 1}{c \ln m} \right)$$

ist, d. h. proportional:

$$I_0 . \frac{m^{cx} - 1}{c \ln m} (1 + m^{2cx}).$$

In Gefäss 2 ist die Lichtstärke proportional:

$$I_0 . \frac{m^{2cx} - 1}{2c \ln m} (1 + m^{cx}).$$

Das Verhältnis der Lichtstärken in den Gefässen 1 und 2 ist gleich:

$$1 : \frac{(m^{2cx}-1)(1+m^{cx})}{2(m^{cx}-1)(1+m^{2cx})}$$

$$1 : 1 - \frac{(1-m^{cx})^2}{2(1+m^{2cx})}.$$

Setzen wir: $$\frac{(1-m^{cx})^2}{2(1+m^{2cx})} = F,$$

so ist für:

| | |
|---|---|
| $m^{3cx} = 1$ | $F = 0$ |
| $\quad = 0{\cdot}5$ | $\quad = 0{\cdot}01$ |
| $\quad = 0{\cdot}25$ | $\quad = 0{\cdot}12.$ |

Mit andern Worten: Obgleich die Absorption sehr bedeutend ist, ist der Unterschied zwischen den mittlern Lichtstärken klein, und zwar unbedeutend klein, wenn $m^{3cx} < 0{\cdot}5$ ist. Die Fehler $F$, ferner Absorption in den Glasplatten $OA$ u. s. w. haben einen erniedrigenden Einfluss auf die Ordnung, welche in dieser Weise gemessen wird, aber die Resultate zeigen, dass dieser Einfluss klein ist.

Die Methode hat den grossen Vorteil, dass sie gestattet, einen beliebigen Teil der Reaktion nicht bloss die Anfangsgeschwindigkeit zu beobachten, und dass sie deshalb viel sicherere Resultate ergibt.

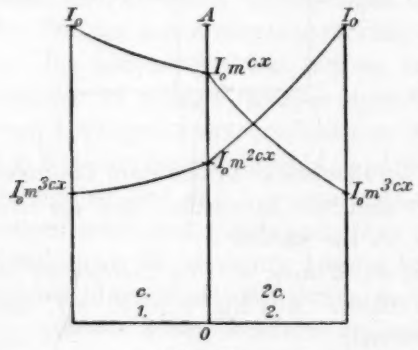


Fig. 7.

Die Gefässe wurden aus Glasplatten von demselben Stück Glas geschnitten und mit Gelatine verkittet. Unregelmässigkeiten werden durch Vertauschung der Gefässe eliminiert. Dieselben dürfen nicht mit Wasser gefüllt werden und die Ausspülung der zu titrierenden Lösung wurde deshalb mit Hilfe von Benzol vorgenommen.

Durch Schützung der schmalen Seiten durch lange schwarze Papierstreifen ($a$) werden alle Strahlen, welche nicht unter einen kleinen Winkel einfallen, abgeblendet, und es kommen demnach nur die fast parallelen Strahlen in Betracht, wodurch erzielt wird, dass Strahlen, welche in eine Schicht hineingehen, auch die andern durchwandern müssen (siehe Fig. 8).

Die Gefässe $g$ stehen auf einem Tisch $b$, der gedreht werden kann, und während der Versuchsdauer werden sie ungefähr 20 mal um 180° gedreht. Auf diese Weise ist es mir gelungen, von beiden Seiten annähernd gleiche Lichtmengen in die Lösungen zu schicken.

Durch besondere Versuche überzeugte ich mich, dass durch die Verdampfung des Chlors keine das Resultat beeinflussende Fehler entstehen.

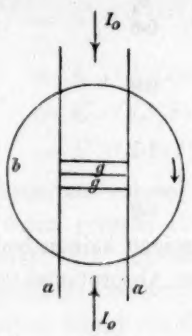



Fig. 8a.

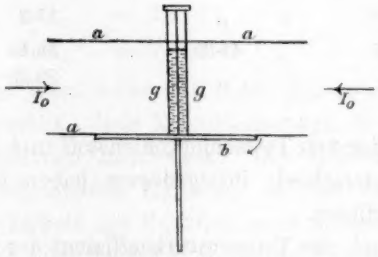



Fig. 8b.

Die folgende Tabelle zeigt, dass die Reaktion, so ausgeführt, ohne Zweifel eine Reaktion zweiter Ordnung ist.

Tabelle 17.

| Anfangstiter | Endtiter | Konstante nach der zweiten Ordnung berechnet | Ordnung der Reaktion |
|---|---|---|---|
| 21·20 | 14·30 | 23 | 1·9 |
| 42·40 | 22·25 | 21·5 | |
| 21·15 | 12·65 | 32 | 2·1 |
| 42·30 | 17·35 | 34 | |
| 26·90 | 20·80 | 10·9 | 2·0 |
| 53·80 | 34·10 | 10·7 | |
| 19·45 | 15·30 | 13·9 | 1·7 |
| 38·90 | 27·00 | 11·4 | |
| 25·10 | 17·32 | 18·0 | 2·1 |
| 50·20 | 25·70 | 18·9 | |
| | | | 1·95 |

Ich habe auch den Einfluss der Benzolkonzentration bestimmt und gefunden, dass im Sonnenlichte die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs in 20%iger Lösung von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ungefähr zweimal so gross ist als in 10%iger. Hieraus lässt sich auf einen Reaktionsverlauf erster Ordnung in Bezug auf Benzol schliessen. Da die scheinbare Reaktionsordnung bezüglich des Chlors zwischen 1 und 2 liegt, so ist die Reaktionsordnung bezüglich des Benzols für diese beiden extremen Fälle nach den Formeln $2^n = \frac{\log A - \log E_1}{\log A - \log E_2}$, resp. $= \frac{(A - E_1)E_2}{(A - E_2)E_1}$ berechnet, wo $A$ der Anfangstiter und $E_1$ und $E_2$

die Endtiter des Chlors in der 20-, resp. 10%igen Benzollösung bedeuten.

| % Benzol | Anfangstiter | Endtiter | $n_1$ | $n_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 60·3 | 51·5 | 0·8 | 0·8 |
| 20 | „ | 46·0 | | |
| 10 | 60·0 | 30·7 | 0·8 | 1·3 |
| 20 | „ | 17·9 | | |
| 10 | 44·25 | 36·45 | 1·1 | 1·2 |
| 20 | „ | 29·20 | | |
| | | | 0·9 | 1·1 |

Lichtfilter von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol zeigen keinen bedeutenden Unterschied; infolgedessen haben wir keine Absorptionskorrektion hinzuzufügen.

Auch der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde gemessen. Ein Apparat, ähnlich dem Lichtfilterapparat mit zwischengeschaltetem kaltem und warmem Wasser diente zu diesem Zwecke. Es ist merkwürdig, dass diese Reaktion einen bedeutend grössern Temperaturkoeffizienten besitzt als die meisten Lichtreaktionen (Goldberg).

Temperaturkoeffizient für ca. 10°.

| | Anfangstiter | Endtiter | $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ |
|---|---|---|---|
| $T°$ | 28·5 | 24·05 | 1·6 |
| $T+10°$ | „ | 21·50 | |
| $T°$ | 25·7 | 22·0 | 1·4 |
| $T+10°$ | „ | 20·5 | |
| | | | 1·5 |

Wir können die Resultate in der folgenden Weise zusammenfassen:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)^2.(C_6H_6), \qquad \frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}5.$$

### 10. Erörterung der Resultate.

1. Wir haben gesehen, dass, wenn Chlor auf einen grossen Überschuss von Benzol einwirkt, in messbarem Betrage nur die zwei durch die Gleichungen: $C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$
und: $C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6$
dargestellten Reaktionen stattfinden. Diese Gleichungen sind durch die Reaktionsprodukte, die man isolieren kann, begründet.

In dieser Arbeit habe ich die Reaktionen eingehender untersucht, um durch physikalisch-chemische Messungen eine tiefere Kenntnis der Reaktion zu erlangen. Die Arbeit umfasst vorwiegend Geschwindigkeitsmessungen.

Die folgenden Gleichungen drücken die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von verschiedenen Bedingungen aus:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(C_6H_6)(JCl)^2 : \frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}05 : \frac{(Cl)_S}{(Cl)_S + (Cl)_A} = 0{\cdot}70$$

$$\text{„} \quad = K.(Cl_2)(SnCl_4) \quad : \text{„} \quad = 1{\cdot}5 \; : \text{„} \quad = 1{\cdot}00$$

$$\text{„} \quad = K.(Cl_2)(FeCl_3) \quad : \text{„} \quad = 2{\cdot}5 \; : \text{„} \quad = 1{\cdot}00$$

$$\text{„} \quad = K.(Cl_2)^2(C_6H_6) \quad : \text{„} \quad = 1{\cdot}5 \; : \text{„} \quad = 0{\cdot}00$$

Diese Resultate zeigen, dass der Katalysator auf jeden Faktor der Reaktion einen grossen Einfluss ausübt. Jede Eigentümlichkeit der Reaktion ändert sich mit dem betreffenden Katalysator. Die Änderung des Lösungsmittels hat keinen so tiefgehenden Einfluss. In dem Falle der Jodkatalyse hängt die Geschwindigkeit der Reaktion zwar davon ab, ob reines Benzol oder ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel angewendet werden, aber alle andern „spezifischen" Faktoren (Temperaturkoeffizienten, Einfluss der Konzentration des Chlors, des Jodchlorids, des Benzols u. s. w.) bleiben unverändert. Obgleich wir häufig keine scharfe Linie zwischen dem Einfluss des Katalysators und des Lösungsmittels ziehen können, so ist in dieser Reaktion der Unterschied ganz klar.

Die Tabelle zeigt auch, dass die Temperaturkoeffizienten bei Anwendung verschiedener Katalysatoren sehr verschieden sind. Wir haben in der Jodkatalyse einen fast verschwindend kleinen, und in der Eisenchloridkatalyse einen grossen Temperaturkoeffizienten.

Das Gesetz, welches den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit beherrscht, ist unbekannt, jedoch hat sich als empirische Regel ergeben, dass der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{K_{t+10}}{K_t}\right)$ der meisten Reaktionen, die in wässriger Lösung gemessen werden, zwischen 2 und 3·5 beträgt. In andern Lösungsmitteln ist er vielleicht nicht so gross. Die von Menschutkin[1]) untersuchten Reaktionen besitzen einen Temperaturkoeffizienten von ca. 1·7, und zwar bleibt er in verschiedenen Lösungsmitteln fast unverändert[2]).

Lichtreaktionen haben gewöhnlich einen kleinen Temperaturkoeffizienten, und es ist merkwürdig, dass diese Lichtreaktion einen so bedeutenden Koeffizienten besitzt.

Fassen wir die Tatsachen zusammen, so ist zu bemerken, dass die wesentliche Rolle, die der Katalysator in den Reaktionen spielt, es

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 589; **6**, 41 (1890).

[2]) A. v. Hemptinne und A. Bekaert, Diese Zeitschr. **28**, 236 (1899).

wahrscheinlich macht, dass er an der Reaktion beteiligt ist, und dass diese Katalysatoren zu der Klasse der „Überträger" gehören.

Nach van't Hoff kann man die Molekülzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt, aus der Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit des Vorganges und der Konzentration des reagierenden Stoffes bestimmen.

Die van't Hoffsche Beziehung — wie ich sie kurz nennen will — sagt aus, dass die Potenzen der Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung gleich den Molekülzahlen sind, mit welchen diese Stoffe sich an der Reaktion beteiligen.

Wenn man eine Reaktion misst, findet man, dass die nach dem van't Hoffschen Satze berechneten Molekülzahlen oftmals kleiner sind als die in dem gesamten Vorgang vorkommenden, und zwar findet man selten Reaktionsverlaufe einer höhern Ordnung als 2. Um diese Tatsache zu erklären, nimmt man an, dass die betreffende Reaktion nicht eine einzige Reaktion ist, sondern aus einer Reihe von zwei oder mehr Reaktionen besteht. Diejenige, die wir wirklich messen, ist die langsam verlaufende Reaktion der Reihe. Die andern verlaufen entweder im Vergleich zu ihr schnell, oder sie kommen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Bildung oder des Verbrauchs des Stoffes, wodurch die Reaktion gemessen wird, nicht in Betracht.

Diese Reihe nennt man den Mechanismus der Reaktion[1]). Aus Geschwindigkeitsmessungen kann man manchmal die langsam verlaufende Reaktion und häufig den ganzen Mechanismus konstruieren, und darin liegt die grosse Wichtigkeit dieser Messungen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, sich die prinzipielle Frage vorzulegen, ob eine derartige künstliche Anpassung an die van't Hoffsche Formel einen positiven Erfolg oder nur eine Umschreibung der Tatsachen bedeutet.

Hierzu ist folgendes zu bemerken[2]). Die Resultate, die die Ermittlung der Reaktionsordnung für den Mechanismus ergibt, sind, für sich allein betrachtet, fast immer vieldeutig, d. h. es können fast in allen Fällen viele Reaktionsmechanismen gefunden werden, welche der gefundenen Reaktionsordnung genügen. Es ist dies eigentlich selbstverständlich, wird aber häufig nicht genügend beachtet. Ein Beispiel möge dies illustrieren.

---

[1]) Es wäre vielleicht zweckmässiger, den Ausdruck „Chemismus der Reaktion" zu gebrauchen.

[2]) Die folgenden allgemeinen Betrachtungen verdanke ich Herrn Dr. Luther.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrits geht in zwei Richtungen vor sich[1]). Die Geschwindigkeit der einen Reaktion:

$= \text{konst.} \times (H^{\cdot}) \times (NO_2^{\prime}) \times (NH_4^{\cdot})$, oder $= \text{konst.} \times (HNO_2) \times (NH_4^{\cdot})$,
oder $= \text{konst.} \times (H^{\cdot})(NH_4NO_2)$, oder $= \text{konst.} \times (H^{\cdot})(HNO_2)(NH_3)$,

d. h. wir können die Reaktion als eine zwischen $NO_2^{\prime}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ionen, katalysiert mit $H^{\cdot}$-Ion oder als zwischen undissociierter $HNO_2$- und $NH_4^{\cdot}$-Ion, oder als eine einfache Zersetzung von undissociiertem $NH_4NO_2$ katalysiert durch $H^{\cdot}$-Ion oder als eine Reaktion zwischen undissociiertem $NH_3$ und $HNO_2$ katalysiert durch $H^{\cdot}$-Ion betrachten, ohne in Widerspruch mit den Geschwindigkeitsmessungen zu geraten. Wie die folgenden Gleichungen zeigen, sind die Möglichkeiten für die andere Reaktion fast ebenso vielfältig. Die Geschwindigkeit ist:

$= \text{konst.} \times (HNO_2) \times (NO_2^{\prime})(NH_4^{\cdot})$, oder $= \text{konst.}\,(HNO_2)^2 \times (NH_3)$,
oder $= \text{konst.}\,(HNO_2)(NH_4NO_2)$.

Die Frage, welche Stoffe primär miteinander reagieren, können wir nach diesen Messungen allein nicht entscheiden. Für die Bevorzugung einer bestimmten Reaktion kann man sich nur auf Grund anderer Betrachtungen entscheiden, wie dies meist stillschweigend getan wird.

2. Um die Reaktionsordnung mit der vom van't Hoffschen Satze geforderten in Einklang zu bringen, muss oft die Bildung von Zwischenprodukten angenommen werden. Es ist häufig in der Tatsache, dass ein Zwischenprodukt isolierbar ist, ein Beweis dafür erblickt worden, dass dasselbe ein Glied in der Kette der Reaktionen darstellt, welche wir den Reaktionsmechanismus nennen.

Umgekehrt wird die Nichtisolierbarkeit manchmal als Beweis gegen obige Annahme betrachtet. Keine von diesen Ansichten ist vollständig richtig. Denn im ersten Fall muss noch bewiesen werden, dass wirklich die ganze Reaktion durch die Zwischenstufe geht — und zwar hat Bruner in seiner Arbeit richtig betont, dass derartige Stoffe oftmals wenig Stütze für die Annahme bieten, dass sie wirklich Zwischenprodukte der Reaktion seien. Im zweiten Falle darf nicht vergessen werden, dass rasch entstehende und rasch reagierende Zwischenstoffe sehr unbeständig und deshalb auch schwer oder gar nicht isolierbar sein werden.

Es ist unzweifelhaft, dass in beiden Fällen das Studium der Reaktionskoppelung häufig wertvolle Fingerzeige ergeben kann. So z. B. ist die aus kinetischen Gründen von Noyes und Wason[2]) und Judson

[1]) A. A. Blanchard, Diese Zeitschr. **41**, 681 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **22**, 210 (1897)

und Walker[1]) angenommene stufenweise Reduktion der Halogensauerstoffsäuren durch die Untersuchung von Schilow[2]) nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestätigt worden. Auch wäre die später bestätigte Annahme, dass Phenyl-$\beta$-hydroxylamin und andere Stoffe als Zwischenstufen bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin gebildet werden, zu erwähnen[3]).

3. Es dürfte sich vielleicht auch empfehlen, die Grundlage der van't Hoffschen Beziehung zu betrachten.

Wenn eine Reaktion:

$$aA + bB + cC + \cdots \rightleftarrows pP + qQ + rR + \cdots$$

stattfindet, so ist nach Erreichung des Gleichgewichts bei verdünnten Lösungen:

$$K_1(A)^a \times (B)^b \times (C)^c \times \cdots = K_2(P)^p \times (Q)^q \times (R)^r \times \cdots \quad (1)$$

Ferner ist die Geschwindigkeit bei dem Gleichgewicht in beiden Richtungen gleich, oder:

$$G_{Gl}(ABC\ldots) = G_{Gl}(PQR\ldots). \quad (2)$$

Wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeit nicht nur beim Gleichgewicht, sondern auch bei beliebigen Konzentrationen ein und dieselbe Funktion der Konzentrationen ist, und dass die zwei Reaktionen voneinander unabhängig sind, so ist klar, dass die beiden Gleichungen (1) und (2) den van't Hoffschen Geschwindigkeitsgleichungen genügen, d. h.:

$$G(ABC\ldots) = K_1(A)^a \times (B)^b \times (C)^c \ldots,$$
$$G(PQR\ldots) = K_2(P)^p \times (Q)^q \times (R)^r \ldots,$$

wo $G(ABC\ldots) =$ die Geschwindigkeit in der einen, $G(PQR\ldots) =$ die in der andern Richtung ist.

Ist diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen nur hinreichend für die Gleichungen (1) und (2) oder auch notwendig? Es ist leicht ersichtlich, dass jede Funktion von der Gestalt:

$$f[K_1(A)^a \times (B)^b \times (C)^c \ldots],\ f[K_2(P)^p \times (Q)^q \times (R)^r \ldots]$$

den Bedingungen (1) und (2) genügt. Wenn man aber qualitative experimentelle, resp. selbstverständliche Tatsachen in die Bedingungen mit einbezieht, nämlich dass erstens, wenn die Konzentration eines Stoffes gleich Null wird, die Geschwindigkeit gleich Null ist, dass zweitens mit zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit zunimmt, dass drittens die Geschwindigkeit nie negativ wird, und dass viertens alle Glieder der

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898, 410.
[2]) Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903).
[3]) Haber und Schmidt, Diese Zeitschr. **32**, 271 (1900).

Gleichungen bezüglich der Dimension übereinstimmen müssen, so ist die Zahl der möglichen Formeln begrenzt.

Die allgemeinen Formeln:

$$G(A\,B\,C\ldots) = [K_1(A)^a \times (B)^b \times (C)^c \ldots]^n,$$
$$G(P\,Q\,R\ldots) = [K_2(P)^p \times (Q)^q \times (R)^r \ldots]^n,$$

wo $n$ positiv ist, scheinen die einzig möglichen[1]), die mit den Tatsachen übereinstimmen, zu sein.

Bei Reaktionen, welche bis zu einem messbaren Gleichgewichte verlaufen, und bei denen sich $n$ bestimmen lässt, hat es sich immer gleich 1 erwiesen. Machen wir die Annahme, dass $n$ für alle Reaktionen gleich 1 ist, so erhalten wir die van't Hoffsche Beziehung.

In den meisten Fällen ist diese Annahme wahrscheinlich gültig, so dass auch dann, wenn, wie dies gewöhnlich der Fall ist, wir die Reaktion bloss in einer Richtung messen können, die experimentell gefundenen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ wahrscheinlich gleich sind den Molekularkoeffizienten $a, b, c \ldots$. Mit Sicherheit können wir indes nur wissen, dass sie ihnen proportional sind, d. h.:

$$\alpha : \beta : \gamma \ldots = a : b : c \ldots.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz aus der kinetischen Gastheorie entwickelt gibt bekanntlich die Gleichung mit $n = 1$.

Aus der oben entwickelten Abhängigkeit zwischen dem Einfluss der Konzentration und den Molekülzahlen haben wir das Recht, einen Reaktionsmechanismus zu konstruieren, ohne dass theoretisch etwas dagegen einzuwenden wäre.

4. Wir müssen noch einen Faktor berücksichtigen, nämlich den Zustand der Stoffe, durch welche die Reaktion gemessen wird. Nicht nur die Gleichgewichte und Reaktionen, an denen diese Stoffe sich möglicherweise beteiligen können, sondern auch, besonders wenn ein Verbrauch gemessen wird, der Zustand des Stoffes in der Lösung muss in Betracht gezogen werden.

In meinem Falle z. B. würde es einen Unterschied ausmachen, ob Chlor als $Cl_2$ oder als $Cl$ in Lösung vorhanden ist.

Ich will diese allgemeinen Betrachtungen auf meine Reaktionen anwenden. In der Jodchloridkatalyse ist die Geschwindigkeit des Chlorverbrauches proportional dem Produkt der Konzentrationen $(Cl_2).(C_6H_6).(JCl)^2$. Nach dem van't Hoffschen Satz in dem engern Sinne würde man erwarten, dass die langsam verlaufende Reaktion $C_6H_6 + Cl_2 +$

[1]) Es ist angenommen, dass theoretisch jede Reaktion durch (katalytische) Hemmung aller Folge- und Nebenreaktionen für sich betrachtet werden kann.

$2JCl = x$ ist, wo die Reaktionsprodukte $x$ nicht in Betracht kommen, weil die Reaktion praktisch irreversibel ist. Wir haben aber gesehen, dass diese Annahme nur eine der möglichen ist. Man kann z. B. annehmen, dass ein Gleichgewicht $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$ existiert, dass aber das meiste Chlor als $Cl_2$ vorhanden ist. Aus diesem Gleichgewicht folgt das $(Cl_2)$ proportional $(Cl)^2$ ist. Der Chlortiter ist aber proportional $(Cl_2)$, und deshalb würden die Reaktionen:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl,$$
$$C_6H_6 + 2\,Cl = C_6H_5Cl + HCl$$

dieselbe Geschwindigkeitsgleichung, nämlich:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(\text{Chlortiter})$$

haben[1]).

Man kann leicht intermediäre Stufen konstruieren und voraussetzen, dass die Reaktion zwischen derartigen Stufen stattfindet, ohne im Widerspruch mit der Gleichung:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(C_6H_6)(JCl)^2$$

zu geraten.

Wir müssen hierbei noch eine Tatsache berücksichtigen. Der Reaktionsverlauf ist einer der ersten Ordnung in Bezug auf Chlor. Die Summe von zwei Reaktionsverläufen erster Ordnung ist wieder einer der ersten Ordnung. Wir können also annehmen, dass die stattfindenden Reaktionen:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl,$$

und:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl_2\,(+\,2\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6)$$

sind, und dass, da das Chlor in zwei Reaktionen erster Ordnung[2]) verbraucht wird, der Gesamtverbrauch des Chlors nach der ersten Ordnung vor sich geht.

Wir müssen mithin annehmen, dass die Additionsreaktion stufenweise vor sich geht, und zwar durch Stufen verläuft, von den wahrscheinlich die erste Reaktion die messbare ist, und die andern schnell verlaufen.

---

[1]) Bruner nimmt an, dass die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$C_6H_6 + 2\,Br = C_6H_5Br + HBr$$

proportional dem Quadrat des Bromtiters sein würde. Dies würde indessen nur der Fall sein, wenn Brom zum grössten Teil als $Br$ in der Lösung vorhanden wäre.

[2]) Die scheinbare Ordnung des Reaktionsverlaufes ist etwas grösser als 1, aber es ist ausgeschlossen, dass die Reaktionen eine Summe von einer Reaktion erster Ordnung und eine solche zweiter Ordnung ist, weil die Verteilung des Chlors in den zwei Reaktionen mit verschiedenen Chlorkonzentrationen konstant bleibt.

Wir haben in diesen Betrachtungen angenommen, dass das Chlor in zwei langsam verlaufenden unabhängigen Reaktionen verbraucht wird. Um die andern Tatsachen in Übereinstimmung zu bringen, müssen wir aber weiter voraussetzen, dass diese zwei Reaktionen ganz ähnlich katalytisch beeinflusst werden, fast denselben, und zwar abnormen Temperaturkoeffizienten besitzen, und dass das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten unter ganz verschiedenen Bedingungen fast konstant bleibt. Dies ist nicht sehr wahrscheinlich.

Wir haben aber noch eine Möglichkeit, nämlich, dass der Chlorverbrauch einer einzigen Reaktion zuzuschreiben ist, und dass dieses konstante Verhältnis ein Verhältnis zwischen den relativen Mengen zweier Produkte einer Reaktion ist, dass mit andern Worten die beiden Vorgänge stöchiometrisch gekoppelt sind.

Versucht man, eine Reihe von Reaktionen zu konstruieren, die mit der obigen Tatsache in Übereinstimmung stehen, so bekommt man komplizierte Formeln, die unwahrscheinlich sind. Obgleich eine Koppelung der Reaktionen wahrscheinlich ist, ist es mir nicht gelungen, eine einfache Konstruktion derselben zu finden, und es wird noch weitern Arbeiten auf diesem Gebiete bedürfen, bevor man die Reaktion wird erklären können[1]).

Mit den metallischen Chloriden als Katalysatoren ist die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs proportional $(Cl_2)$.(Katalysator).

Wir können diese Geschwindigkeitsgleichung der Benzolchlorierung auf viele Weisen erklären. Ich will nur eine Möglichkeit erwähnen. Es ist möglich, dass die Katalysatoren höhere Chloride bilden können, und dass diese mit Benzol reagieren.

Wenn sich z. B. der langsam verlaufenden Reaktion:

$$FeCl_3 + Cl_2 \rightarrow FeCl_5$$

eine rasche Folgereaktion:

$$FeCl_5 + C_6H_6 = C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$$

anschliessen würde, würde die Gleichung:

$$\text{Geschwindigkeit} = K(Cl_2)(FeCl_3)$$

gültig bleiben.

Diese Gleichung stimmt aber auch mit der Annahme, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion $FeCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows FeCl_5$ momentan einstellt, aber nur sehr wenig $FeCl_5$ vorhanden ist. Denn wenn $FeCl_5 +$

[1]) Die Möglichkeit der primären Bildung eines labilen Zwischenstoffes habe ich durch Messung der Einflüsse von gemischten Katalysatoren nachzuweisen gesucht, aber keine positiven Resultate erlangt (vergl. Seite 539). Ich habe ferner durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation etwaige Oxydationsprodukte des fraglichen Zwischenstoffes zu erhalten versucht, indes ohne eindeutiges Resultat.

$C_6H_6 = FeCl_3 + C_6H_5Cl + HCl$ langsam reagieren, erhalten wir wieder die obige Geschwindigkeitsgleichung. In dem ersten Falle würde die Geschwindigkeit fast unabhängig von der Benzolkonzentration sein, in dem zweiten Falle aber seiner Konzentrationen proportional. Einige Handversuche in Tetrachlorkohlenstofflösung zeigten, dass die Reaktion von der Benzolkonzentration abhängig ist.

Der letzte Teil dieser Erörterung beschäftigt sich mit der Lichtreaktion $C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6$. Der Unterschied der Ordnung des Reaktionsverlaufes in Bezug auf das Chlor, wenn die Reaktion im Licht ausgeführt wird, von der Ordnung des Reaktionsverlaufes mit Katalysatoren, ist von besonderm Interesse.

Bodenstein[1]) fand, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Lichte als eine Reaktion erster Ordnung verläuft, im Dunkeln dagegen als eine der zweiten Ordnung. Diese Veränderung der Ordnung des Reaktionsverlaufes erklärt er durch die Annahme, dass im Licht die Reaktion $HJ = H + J$ stattfindet, aber im Dunkeln $2\,HJ = H_2 + J_2$.

Eine so einfache Erklärung ist in meinem Fall nicht möglich. Wie vorher gezeigt, würde der Vorgang $C_6H_6 + 2\,Cl = C_6H_6Cl_2$ als eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Chlor verlaufen. Hier ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate des Chlortiters, d. h. $(Cl_2)^2$ oder bei Annahme passender Gleichgewichte proportional $(Cl)^4$ oder $(Cl_4)$. Mit andern Worten, wir kommen zu dem Schluss, dass die gemessene Reaktion:

$$C_6H_6 + \left|\begin{array}{c} 2\,Cl_2 \\ Cl_4 \\ \text{oder} \\ 4\,Cl \end{array}\right| = C_6H_6Cl_4$$

ist. Man würde nicht erwarten, dass $C_6H_6Cl_4$ unmittelbar gebildet werden könnte, aber vorläufig scheint dies die einfachste Erklärung zu sein.

Die Tatsache, dass die meisten Reaktionen, an welchen Chlor beteiligt ist, durch Licht beschleunigt oder verändert werden, ist vielleicht eine Stütze für die Annahme, dass Chlor in irgend einer Weise durch Licht verändert wird. Wir können solche Beschleunigungen erklären durch eine durch das Licht veranlasste Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen gewöhnlichem und „aktivem" Chlor, wie wir das Chlor, das in einem gegebenen Augenblicke reaktionsfähig ist, nennen wollen. Wenn mehr „aktives" Chlor durch diese Verschiebung gebildet wird, wird die Reaktion dadurch beschleunigt. Aber es spricht von vorn-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 56 (1894); **22**. 1. 23 (1897).

herein nichts dagegen, dass dieser Lichteinfluss eine Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung ausübt, und die Reaktion würde dann verzögert werden.

### 11. Zusammenfassung der Resultate.

In dieser Arbeit sind die Reaktionen zwischen Chlor und Benzol (mit einem Überschuss von Benzol) unter verschiedenen Bedingungen zum Teil in reinem Benzol, zum Teil in Tetrachlorkohlenstofflösung untersucht worden.

Die Reaktionen, die unter den gewählten Bedingungen in messbarem Betrage stattfinden, sind:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

und:

$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6.$$

Es stellte sich heraus, dass sich die Reaktionen mit verschiedenen Katalysatoren nicht nur durch die Geschwindigkeit und den chemischen Vorgang, sondern auch durch die Temperaturkoeffizienten und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Chlor- und Katalysatorkonzentration unterscheiden.

Die Reaktionen folgen dem Massenwirkungsgesetze.

Kurz zusammengefasst sind die wichtigen Resultate folgende:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Katalysator ist sehr klein.

2. Mit Jodchlorid als Katalysator wird sowohl die Additions-, als auch die Substitutionsreaktion beschleunigt, und es ist wahrscheinlich, dass beide in irgend einer Weise „gekoppelt" sind. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs wird durch die Gleichung:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(C_6H_6)(JCl)^2$$

gegeben, der Temperaturkoeffizient:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}05.$$

Die Verteilung des Chlors zwischen den beiden Reaktionen bleibt unter verschiedenen Bedingungen fast konstant, und zwar verschwinden ca. 70 % Chlor in der Substitutionsreaktion und 30 % in der Additionsreaktion, d. h. ist die Bruttogleichung des Vorgangs:

$$8\,C_6H_6 + 10\,Cl_2 = 7\,HCl + 7\,C_6H_5Cl + C_6H_6Cl_6.$$

3. Mit Zinntetrachlorid und Eisenchlorid als Katalysatoren findet nur die Substitutionsreaktion statt, und zwar nach den Gleichungen:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)(SnCl_4); \qquad \frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}5$$

$$\text{„} \quad = K.(Cl_2)(FeCl_3); \qquad \text{„} \quad = 2{\cdot}5.$$

4. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs in Gegenwart von einem Gemisch von Jodchlorid und Zinntetrachlorid in fast gleich der Summe der aus den einzelnen Einflüssen berechneten Werte.

5. Im Licht findet nur die Additionsreaktion statt. Durch Verwendung einer neuen Untersuchungsmethode, durch welche der Einfluss, der durch verschiedene Chlorkonzentrationen hervorgerufenen Unterschiede in der Lichtstärke eliminiert wird, ist nachgewiesen worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Chlorkonzentration ist. Die Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs wird durch die Gleichung:

$$-\frac{d(Cl)}{dt} = K.(Cl_2)^2.(C_6H_6)$$

gegeben, der Temperaturkoeffizient:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}5.$$

Im Verlauf der Experimentaluntersuchung wurden:

a. Die Molekülgrössen von Chlor und Jodchlorid in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Es zeigte sich, dass sie wahrscheinlich als $Cl_2$ und $JCl$ vorhanden sind;

b. die Reaktion zwischen Jodchlorid und Benzol im Lichte teilweise untersucht. Die Produkte der Reaktion enthalten kein Additionsprodukt.

Es wurde die Grundlage der Konstruktion von Reaktionsmechanismen auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen kritisch besprochen.

Die wichtige Rolle, die die Katalysatoren in der von mir untersuchten Reaktion spielen, macht es wahrscheinlich, dass sie an der Reaktion beteiligt sind.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald und den Herren Assistenten des Instituts meinen Dank auszusprechen für das fördernde Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Besonders aber bin ich Herrn Subdirektor Dr. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele erteilte Ratschläge zu wärmstem Danke verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut. Juni 1903.

# Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten.

Von

**F. Barmwater.**

In einer frühern Arbeit[1]) habe ich das Leitvermögen der Gemische von starken Elektrolyten in sehr verdünnten Lösungen sowohl theoretisch als auch experimentell studiert, indem ich die Theorie auf Gemische von verschiedenen Alkalisalzen prüfte. In vorliegender Abhandlung habe ich das Leitvermögen der Gemische von den sogenannten Halbelektrolyten theoretisch und experimentell untersucht, indem ich die theoretischen Entwicklungen an Gemischen von organischen monovalenten Säuren prüfte.

## I. Geschichtliches.

Von vorhergehenden Untersuchungen auf diesem Gebiete sind nicht viele zu nennen. Nachdem Arrhenius[2]) durch seine bekannten Abhandlungen über isohydrische Lösungen gezeigt hatte, welche Bedingung zwei Lösungen mit einem gemeinsamen Ion erfüllen mussten, damit sie bei der Vermischung ihren beiderseitigen Dissociationszustand nicht ändern sollten, zeigte Wakemann[3]), dass diese Theorie auch Anwendung finden könne, wenn die zwei Lösungen vor der Vermischung nicht isohydrisch waren, und prüfte dieselbe auf einige Versuche. Die Berechnung der Dissociations- und Konzentrationsgrade, die jedem der zwei Stoffe im Gemische beigelegt werden müssen, ist indessen nicht leicht, weil die Gleichungen unlösbar sind. Wakemann findet die Werte, die die Bedingungsgleichung befriedigen, durch Probieren. Ein solches Verfahren ist indessen sehr mühsam, indem man sehr viele Proben machen muss, ehe man die genügende Anzahl Ziffern bestimmt erhält. Aus diesem Grunde, und weil ich meinte, es wäre von Interesse, die Aufgabe ohne Zuhilfenahme der Theorie der isohydrischen Lösungen

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 424—430 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 284 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 159 (1894).

zu lösen, bin ich im folgenden direkt auf die Grundgleichungen zurückgegangen; diese sind — jedenfalls für Gemische von zwei Stoffen — nicht schwer zu behandeln.

## II. Theoretisches.

Für die monovalenten organischen Säuren gilt bekanntlich die Ostwaldsche Dissociationsgleichung:

$$\eta(1-y) = k\eta^2 y^2,$$

wo $\eta$ die Konzentration, $y$ der Dissociationsgrad und $k$ die Dissociationskonstante ist. Ist $k$ bekannt, so lässt sich $y$ finden und daraus wieder das Leitvermögen berechnen, indem:

$$\varkappa = \Lambda_\infty \cdot \eta \cdot y,$$

wo $\Lambda_\infty$ das Leitvermögen in unendlicher Verdünnung für jedes Grammäquivalent bedeutet.

Geht man jetzt davon aus, dass es auch für diese Elektrolyte wie für die starken gilt, dass das Leitvermögen als eine Summe der Leitvermögen der einzelnen Stoffe ausgedrückt werden kann, dann muss:

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 + \cdots \varkappa_n,$$

oder: $$\varkappa = \Lambda_{1\infty}\eta_1 y_1 + \Lambda_{2\infty}\eta_2 y_2 + \Lambda_{3\infty}\eta_3 y_3 + \cdots \Lambda_{n\infty}\eta_n y_n.$$

Indem $\Lambda_\infty$ für die verschiedenen Stoffe bekannt ist oder gefunden werden kann, und die $\eta$ gegeben sind, geht die Berechnung darauf aus, die Dissociationsgrade $y$ zu finden. Für diese gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\eta_1(1-y_1) &= k_1\eta_1 y_1(\eta_1 y_1 + \eta_2 y_2 + \cdots \eta_n y_n),\\
\eta_2(1-y_2) &= k_2\eta_2 y_2(\eta_1 y_1 + \eta_2 y_2 + \cdots \eta_n y_n),\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\eta_n(1-y_n) &= k_n\eta_n y_n(\eta_1 y_1 + \eta_2 y_2 + \cdots \eta_n y_n).
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind ja ziemlich verwickelte und lassen sich kaum für Gemische von mehreren als zwei Stoffen lösen. In diesem Falle sehen sie mithin so aus:

$$1-y_1 = k_1 y_1(\eta_1 y_1 + \eta_2 y_2), \qquad \text{(I)}$$

$$1-y_2 = k_2 y_2(\eta_1 y_1 + \eta_2 y_2). \qquad \text{(II)}$$

Die werden am leichtesten durch Probieren in der Weise gelöst, dass man erstens einen annähernden Wert für z. B. $y_1$ findet und demnächst diesen genauer zu bestimmen sucht. Man geht auf folgende Weise vor. Durch Division erhält man:

$$\frac{1-y_1}{1-y_2} = \frac{k_1 y_1}{k_2 y_2}.$$

Wird $\frac{k_1}{k_2} = a$ gesetzt, so erhält man:

$$y_2 = \frac{a y_1}{1 + (a-1) y_1}. \qquad \text{(III)}$$

Aus (I) erhält man alsdann:

$$1 - y_1 = k_1 \eta_1 y_1^2 + k_1 \eta_2 y_1 \frac{a y_1}{1 + (a-1) y_1},$$

oder indem $k_1 \eta_1 = b$, $k_1 \eta_2 a = c$ gesetzt wird:

$$b(a-1) y_1^3 + y_1^2 (a + b + c - 1) + y_1 (2 - a) - 1 = 0,$$

oder:

$$A y_1^3 + B y_1^2 + C y_1 - 1 = 0. \qquad \text{(IV)}$$

Diese Gleichung wird jetzt durch Probieren gelöst, indem man als erste Annäherung $y_2 = a y_1$ setzt. Durch Einsetzen in (I) erhält man $y_1$ aus einer Gleichung zweiten Grades bestimmt. Nennt man den hierdurch gefundenen Wert $x_1$, wird die Grösse:

$$A x_1^3 + B x_1^2 + C x_1 - 1 = f(x_1)$$

ausgerechnet. Es gilt mithin, den Wert für $x$ so zu verbessern, dass $f(x)$ gleich Null wird. Wird $x_2 = x_1 + \Delta x_1$ gesetzt, so erhält man:

$$\Delta x_1 = - \frac{f(x_1)}{3 A x_1^2 + 2 B x_1 + C}.$$

Demnächst wird $f(x_2)$ ausgerechnet, welche wieder $\Delta x_2$ gibt, woraus wieder $x_3$, und dergestalt wird fortgesetzt, bis man $f(x)$ genügend nahe gleich Null erhält. Nach einer oder zwei Proben kommt man gewöhnlich zum Ziele. Der zuletztgefundene Wert für $x$ ist $y_1$, wonach $y_2$ aus (III) bestimmt wird.

Als Beispiel der Ausführung der Rechnung mag folgendes Gemisch von Propionsäure und Buttersäure — ganz willkürlich unter den vielen unten genannten gewählt — dienen.

Propionsäure ist als Stoff 1 bezeichnet.

$$\eta_1 = 6{\cdot}3327 . 10^{-6}, \quad k_1 = 72{\cdot}718 . 10^6, \quad \Lambda_{1\infty} = 343{\cdot}7,$$
$$\eta_2 = 16{\cdot}916 . 10^{-6}, \quad k_2 = 61{\cdot}717 . 10^6, \quad \Lambda_{2\infty} = 337{\cdot}8.$$

Die Konstanten der (IV) werden

$$\log A = 1{\cdot}914\,19, \quad \log B = 3{\cdot}281\,03, \quad \log C = \bar{5}{\cdot}914\,76,$$

Aus der oben genannten Gleichung zweiten Grades geht hervor, dass man als ersten Wert am leichtesten $z_1 = \sqrt{\frac{1}{B}}$ setzt. Hierdurch erhält man:

$$z_1 = 0{\cdot}0228\,81.$$

Dies ergibt: $f(z_1) = 0{\cdot}019\,7867,$

woraus wieder: $\Delta z_1 = -0{\cdot}000\,224$

und: $z_2 = 0{\cdot}022\,657.$

Hieraus wieder: $f(z_2) = 0{\cdot}000\,0336.$

Diese Grösse ist so nahe bei Null, dass eine Verbesserung des Wertes von $z$ erst auf der siebenten Decimalstelle zu merken wäre, indem man erhält:

$$\Delta z_2 = -0{\cdot}000\,0004.$$

$y_1$ wird deshalb gleich $z_2$ genommen, welches wieder:

$$y_2 = 0{\cdot}026\,588$$

gibt. Bei diesen Werten erhält man:

$$\varkappa_1 = 49{\cdot}31.10^{-6} \quad \varkappa_2 = 151{\cdot}93.10^{-6}$$

und: $$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 = 201{\cdot}2.10^{-6}.$$

### III. Experimentelles.

Die Leitfähigkeiten wurden mittels einer Marmorwalzenbrücke von Hartmann und Braun gemessen. Das Widerstandsgefäss hatte die von Arrhenius angegebene Gestalt. Die Elektroden wurden nur äusserst schwach platiniert, um Absorption von Stoffen aus den Lösungen zu vermeiden[1]). Die Temperatur sowohl des Wasserbades als des Zimmers wurde auf 18° gehalten. — Die Lösungen wurden aus Normallösungen in der Weise bereitet, dass eine bestimmte Zahl Kubikcentimeter von jeder Normallösung in einen Messkolben hineinpipettiert und der Kolben mit Wasser bis zur Marke gefüllt wurde. Jede Lösung wurde zweimal zubereitet und aus den zwei gewöhnlich nahe übereinstimmenden Werten der Leitfähigkeiten das Mittel genommen. — Grosse Sorgfalt wurde auf die Reinigung und Aufbewahrung des Wassers verwendet. Es wurde in einer verzinnten Kupferflasche aufbewahrt, aus welcher es mittels eines Hebers ausgezapft wurde. Die eingesogene Luft passierte zuerst Waschflaschen mit Schwefelsäure, Kali und Wasser. Die Reinigung wurde durch längeres (ca. zehn Stunden) Hindurchsaugen von Luft mittels der Wasserstrahlpumpe bewerkstelligt. Vor dem Hineinsaugen passierte die Luft die drei Waschflaschen. Das Leitvermögen des Wassers wurde hierdurch gewöhnlich bis auf 2 à $1{\cdot}5.10^{-6}$ vermindert. Es wurde von dem gefundenen Leitvermögen abgezogen[2]).

#### a. Bestimmung der Konstanten der Säuren.

Ehe die Leitfähigkeiten der Gemische berechnet werden können, müssen erst die Konstanten $\Lambda_\infty$ und $k$ der einzelnen Säuren bestimmt sein. Von diesen muss zuerst $\Lambda_\infty$ bestimmt werden. Sie setzt sich aus dem Leitvermögen des Wasserstoffs und demjenigen des Säurerestes zusammen. Zur Berechnung des erstern habe ich Kohlrauschs Messungen über das Leitvermögen der Salzsäure benutzt. Aus diesen habe ich früher[3]) $\mu_\infty = 35{\cdot}33$ hergeleitet. Wird dieser Wert auf die neuen Einheiten umgerechnet, so erhält man:

$$\Lambda_{\infty\,HCl} = 377{\cdot}7.$$

Für $Cl$ gibt Kohlrausch das Leitvermögen in unendlicher Verdünnung:

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen S. 10.

[2]) Kohlrausch und Holborn, S. 92 Anmerkg.

[3]) Diese Zeitschr. **28**, 136 (1899).

$$\Lambda_{\infty\, Cl} = 65{\cdot}44$$

an[1]), was für Wasserstoff gibt:

$$l_{\infty\, H} = 312{\cdot}3.$$

Das Leitvermögen des zweiten Bestandteils der Säuren wurde durch Neutralisieren der Säuren mit $Na_2CO_3$ bestimmt. Aus der neutralen Lösung wurden eine Reihe Lösungen gebildet, für welche das Leitvermögen gemessen wurde, und hieraus wurde das Leitvermögen in unendlicher Verdünnung mittels der Formel:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{\eta}$$

berechnet.

Als Wert für $l_{\infty\, Na}$ wurde der von Kohlrausch[2]) angegebene 43·55 benutzt. Für die Essigsäure wurden doch Kohlrauschs Messungen über das Leitvermögen von essigsaurem Kalium benutzt.

Aus $\Lambda_\infty$ wird $y = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ und daraus wieder:

$$k = \frac{1-y}{\eta \cdot y^2}$$

bestimmt.

1. Essigsäure.

Für essigsaures Kalium habe ich aus Kohlrauschs Messungen früher $\mu_\infty = 959$ hergeleitet[3]); mit den neuen Einheiten wird:

$$\Lambda_\infty = 102{\cdot}52.$$

Für Kalium gibt Kohlrausch:

$$l_\infty = 64{\cdot}67$$

an, woraus mithin: $l_{\infty\, C_2H_3O_2} = 37{\cdot}85$,

und daraus wieder für Essigsäure:

$$\Lambda_\infty = 350{\cdot}2.$$

Die Versuchsergebnisse waren:

| Lösungs-Nr. | $\eta \cdot 10^6$ | $z \cdot 10^6$ | $\Lambda$ | $k \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10·54 | 148·29 | 14·07 | 56·417 |
| 2 | 20·073 | 206·25 | 10·27 | 56·229 |
| 3 | 25·393 | 232·4 | 9·15 | 56·181 |
| 4 | 49·557 | 324·7 | 6·55 | 56·606 |
| 5 | 93·414 | 447·04 | 4·79 | 56·436 |
| | | | | Mittel 56·37 |

2. Glykolsäure.

Für glykolsaures Natrium ergab sich:

[1]) Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akad. der Wissensch. **44**, 1008 (1900).
[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

$\Lambda_\infty = 82, \qquad a = 442{\cdot}3,$

und für die Säure: $\Lambda_\infty = 350{\cdot}8.$

Ergebnisse.

| Lösungs-Nr. | $\eta \cdot 10^6$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $k \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 2·604 | 190·4 | 6·997 |
| 2 | 5·009 | 276·7 | 6·783 |
| 3 | 12·74 | 460·6 | 6·629 |
| 4 | 25·10 | 662·2 | 6·514 |

3. Propionsäure.

Für propionsaures Natrium ergab sich:

$\Lambda_\infty = 74{\cdot}93, \qquad a = 336{\cdot}09,$

und für die Säure: $\Lambda_\infty = 343{\cdot}7.$

Ergebnisse.

| Lösungs-Nr. | $\eta \cdot 10^6$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $k \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 3·1243 | 67·63 | 75·617 |
| 2 | 6·3327 | 99·09 | 72·718 |
| 3 | 16·108 | 161·6 | 70·717 |
| 4 | 31·749 | 229·7 | 69·597 |

4. Buttersäure.

Für buttersaures Natrium ergab sich:

$\Lambda_\infty = 69{\cdot}038, \qquad a = 359{\cdot}5,$

und hieraus für die Säure: $\Lambda_\infty = 337{\cdot}8.$

Ergebnisse.

| Lösungs-Nr. | $\eta \cdot 10^6$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $k \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 6·6495 | 106·93 | 63·201 |
| 2 | 16·916 | 174·13 | 61·717 |
| 3 | 50·128 | 301·4 | 61·847 |

5. Valeriansäure.

Für valeriansaures Natrium ergab sich:

$\Lambda_\infty = 83{\cdot}268, \qquad a = 391{\cdot}27,$

und hieraus für die Säure: $\Lambda_\infty = 352{\cdot}0.$

Ergebnisse.

| Lösungs-Nr. | $\eta \cdot 10^6$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $k \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1·3847 | 47·95 | 67·283 |
| 2 | 3·5225 | 79·78 | 64·155 |
| 3 | 6·9427 | 114·9 | 62·121 |
| 4 | 10·4385 | 142·4 | 61·270 |
| 5 | 13·897 | 164·6 | 61·413 |

Für alle die untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, zeigt sich die Merkwürdigkeit, dass $k$ innerhalb der hier gewählten Verdünnungsgrade nicht ganz konstant ist, sondern von der Stärke der Lösung abhängt, indem sie mit steigender Konzentration, jedenfalls bis zu einem gewissen Wert derselben, abnimmt. Dieses kann möglicherweise zum Teil von den Verunreinigungen des Wassers verursacht sein, ist aber wahrscheinlich hauptsächlich den Verunreinigungen der angewandten Säuren zuzuschreiben, was ja schon längst von Ostwald hervorgehoben ist. Die Präparate waren von Kahlbaum bezogen und als rein angenommen. Ganz frei von homologen Beimengungen sind sie doch schwerlich zu erhalten. Die im folgenden als „berechnete" angegebenen Werte für das Leitvermögen der Gemische sind deshalb in der Weise berechnet, dass der für den betreffenden Verdünnungsgrad gefundene Wert für $k$ benutzt worden ist.

## b. Leitvermögen der Gemische.

| Lös.-Nr. | $\eta_1 . 10^6$ | $\eta_2 . 10^6$ | $k_1 . 10^{-6}$ | $k_2 . 10^{-6}$ | $y_1$ | $y_2$ | $\varkappa_1 . 10^6$ | $\varkappa_2 . 10^6$ | $\frac{(\varkappa_1+\varkappa_2)\cdot}{10^6}$ | $\varkappa . 10^6$ | Diff.% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1. Essigsäure und Glykolsäure.** | | | | | | | | | | | |
| | Essigsäure ist als Stoff 1 bezeichnet. $\varkappa$ das gefundene Leitvermögen. | | | | | | | | | | |
| 1 | 5·1149 | 2·6044 | 56·37 | 6·997 | 0·027583 | 0·018601 | 49·41 | 169·95 | 219·4 | 220·0 | −0·27 |
| 2 | 10·3668 | „ | „ | „ | 0·024758 | 0·16980 | 89·88 | 155·13 | 245·0 | 245·0 | ± |
| 3 | 26·367 | „ | „ | „ | 0·019705 | 0·13937 | 181·96 | 127·34 | 309·3 | 308·5 | +0·26 |
| 4 | 51·963 | „ | „ | „ | 0·015699 | 0·11386 | 285·68 | 104·03 | 389·7 | 390·8 | −0·28 |
| 5 | 5·3920 | 5·0072 | „ | 6·783 | 0·020440 | 0·14779 | 38·60 | 259·60 | 298·2 | 298·3 | −0·03 |
| 6 | 10·3668 | „ | „ | „ | 0·019272 | 0·14038 | 69·97 | 246·59 | 316·6 | 316·5 | +0·03 |
| 7 | 26·367 | „ | „ | „ | 0·016578 | 0·12287 | 153·07 | 215·83 | 368·9 | 369·9 | −0·27 |
| 8 | 51·963 | „ | „ | „ | 0·013963 | 0·10529 | 254·09 | 184·95 | 439·0 | 438·8 | +0·05 |
| 9 | 5·3920 | 12·738 | „ | 6·629 | 0·012969 | 0·10050 | 24·49 | 449·11 | 473·6 | 474·8 | −0·25 |
| 10 | 10·3668 | „ | „ | „ | 0·012660 | 0·098315 | 45·96 | 439·33 | 485·3 | 485·0 | +0·06 |
| 11 | 26·105 | „ | „ | „ | 0·011814 | 0·092280 | 108·00 | 412·36 | 520·4 | 518·8 | +0·3 |
| 12 | 51·963 | „ | „ | „ | 0·010727 | 0·084422 | 195·20 | 377·25 | 572·5 | 574·5 | −0·35 |
| 13 | 5·3920 | 25·107 | „ | 6·514 | 0·0091841 | 0·074256 | 17·34 | 653·99 | 671·3 | 671·2 | +0·02 |
| 14 | 10·3668 | „ | „ | „ | 0·0090734 | 0·073420 | 32·94 | 646·62 | 679·6 | 678·5 | +0·16 |
| 15 | 26·367 | „ | „ | „ | 0·0087439 | 0·070922 | 80·74 | 624·63 | 705·4 | 705·7 | −0·04 |
| **2. Essigsäure und Propionsäure.** | | | | | | | | | | | |
| | Essigsäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 6·9057 | 3·1234 | 56·37 | 75·617 | 0·042820 | 0·032273 | 103·56 | 34·66 | 138·2 | 138·6 | −0·3 |
| 2 | 17·404 | „ | „ | „ | 0·029524 | 0·022177 | 179·95 | 23·81 | 203·8 | 202·9 | +0·4 |
| 3 | 34·652 | „ | „ | „ | 0·021660 | 0·016237 | 262·85 | 17·43 | 280·3 | 281·6 | −0·5 |
| 4 | 3·4100 | 6·3327 | „ | 72·718 | 0·044992 | 0·035235 | 53·73 | 76·69 | 130·4 | 130·6 | −0·15 |
| 5 | 17·581 | „ | „ | „ | 0·027675 | 0·021588 | 170·4 | 46·99 | 217·4 | 218·4 | −0·46 |
| 6 | 34·652 | „ | „ | „ | 0·020947 | 0·016315 | 254·19 | 35·51 | 289·7 | 290·5 | −0·28 |
| 7 | 3·4100 | 16·108 | „ | 70·717 | 0·032416 | 0·026011 | 38·71 | 144·01 | 182·7 | 183·1 | −0·22 |

| Lös.-Nr | $\eta_1 . 10^6$ | $\eta_2 . 10^6$ | $k_1 . 10^{-6}$ | $k_2 . 10^{-6}$ | $y_1$ | $y_2$ | $x_1 . 10^6$ | $x_2 . 10^6$ | $\frac{(x_1+x_2)}{10^6}$ | $x . 10^6$ | Diff.% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **3. Essigsäure und Buttersäure.** | | | | | | | | | | |
| | Essigsäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 17·578 | 6·6495 | 56·37 | 63·201 | 0·027080 | 0·024224 | 166·70 | 54·41 | 221·1 | 222·1 | −0·45 |
| 2 | 34·434 | „ | „ | „ | 0·020742 | 0·018542 | 250·13 | 41·65 | 291·8 | 293·5 | −0·6 |
| 3 | 52·098 | „ | „ | „ | 0·017331 | 0·015487 | 316·21 | 34·79 | 351·0 | 353·5 | −0·7 |
| 4 | 34·434 | 16·916 | „ | 61·717 | 0·018676 | 0·017086 | 225·21 | 97·63 | 322·8 | 324·5 | −0·52 |
| 5 | 52·098 | „ | „ | „ | 0·016072 | 0·014734 | 293·23 | 84·19 | 377·4 | 378·4 | −0·26 |
| 6 | 69·357 | 50·128 | „ | 61·847 | 0·012338 | 0·011258 | 299·68 | 190·64 | 490·3 | 491·2 | −0·2 |
| | **4. Essigsäure und Valeriansäure.** | | | | | | | | | | |
| | Essigsäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 34·434 | 1·3847 | 56·37 | 67·283 | 0·022076 | 0·018562 | 266·21 | 9·05 | 275·3 | 278·4 | −1·1 |
| 2 | 52·098 | „ | „ | „ | 0·018084 | 0·015195 | 329·95 | 7·41 | 337·4 | 340·4 | −0·9 |
| 3 | 34·434 | 3·5225 | „ | 64·155 | 0·021504 | 0·018944 | 259·32 | 23·49 | 282·8 | 286·7 | −1·4 |
| 4 | 52·098 | „ | „ | „ | 0·017767 | 0·015645 | 324·16 | 19·40 | 343·6 | 348·3 | −1·1 |
| 5 | „ | 6·9427 | „ | 62·121 | 0·017277 | 0·015703 | 315·22 | 38·38 | 353·6 | 356·6 | −0·84 |
| 6 | 34·434 | 10·4385 | „ | 61·270 | 0·019867 | 0·018307 | 239·57 | 67·27 | 306·8 | 310·6 | −1·2 |
| | **5. Propionsäure und Buttersäure.** | | | | | | | | | | |
| | Propionsäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 6·3327 | 16·916 | 72·718 | 61·717 | 0·022657 | 0·026588 | 49·31 | 151·93 | 201·2 | 202·1 | −0·44 |
| 2 | „ | 50·128 | „ | 61·847 | 0·014426 | 0·016919 | 31·40 | 286·49 | 317·9 | 319·2 | −0·4 |
| 3 | 16·108 | 6·6495 | 70·717 | 63·201 | 0·024218 | 0·027019 | 134·08 | 60·69 | 194·8 | 194·6 | +0·1 |
| 4 | „ | 50·128 | „ | 61·847 | 0·013793 | 0·015740 | 76·36 | 266·53 | 342·9 | 341·8 | +0·3 |
| 5 | 31·749 | 6·6495 | 69·597 | 63·201 | 0·018997 | 0·020879 | 207·30 | 46·90 | 254·2 | 252·6 | +0·6 |
| 6 | „ | 16·916 | „ | 61·717 | 0·016679 | 0·018769 | 182·00 | 107·24 | 289·2 | 286·7 | +0·87 |
| | **6. Propionsäure und Valeriansäure.** | | | | | | | | | | |
| | Propionsäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 6·3327 | 3·5225 | 72·718 | 64·155 | 0·035869 | 0·040463 | 78·07 | 50·17 | 128·2 | 128·6 | −0·3 |
| 2 | „ | 10·4385 | „ | 61·270 | 0·026781 | 0·031626 | 58·29 | 116·21 | 174·5 | 174·9 | −0·2 |
| 3 | „ | 13·897 | „ | 61·413 | 0·024305 | 0·028651 | 52·90 | 140·14 | 193·0 | 193·6 | −0·3 |
| 4 | 16·108 | 1·3847 | 70·717 | 67·283 | 0·027977 | 0·029446 | 154·90 | 14·35 | 169·3 | 170·1 | −0·5 |
| 5 | „ | 10·4385 | „ | 61·270 | 0·022177 | 0·025509 | 122·78 | 93·73 | 216·5 | 217·4 | −0·4 |
| 6 | „ | 13·897 | „ | 61·413 | 0·020782 | 0·023856 | 115·06 | 116·69 | 231·8 | 233·1 | −0·5 |
| | **7. Valeriansäure und Buttersäure.** | | | | | | | | | | |
| | Valeriansäure Stoff 1. | | | | | | | | | | |
| 1 | 1·3847 | 16·916 | 67·283 | 61·717 | 0·027038 | 0·029405 | 13·18 | 168·03 | 181·2 | 181·5 | −0·16 |
| 2 | „ | 50·128 | „ | 61·847 | 0·016182 | 0·017579 | 7·887 | 297·67 | 305·6 | 305·7 | −0·03 |
| 3 | 3·5225 | 6·6495 | 64·155 | 63·201 | 0·038210 | 0·038764 | 47·38 | 87·07 | 134·5 | 135·5 | −0·7 |
| 4 | „ | 50·128 | „ | 61·847 | 0·016621 | 0·017230 | 20·61 | 291·77 | 312·4 | 312·0 | +0·13 |
| 5 | 10·4385 | 6·6495 | 61·270 | 63·201 | 0·030606 | 0·029698 | 112·46 | 66·71 | 179·2 | 179·5 | −0·17 |
| 6 | „ | 16·916 | „ | 61·717 | 0·024182 | 0·024012 | 88·85 | 137·21 | 226·1 | 226·9 | −0·35 |

## IV. Schluss.

Die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werte ist ganz vorzüglich für die Gemische von Essigsäure und Glykolsäure, für die übrigen dagegen weniger gut, für die Gemische von Essigsäure und Valeriansäure am schlechtesten. Die Abweichungen mögen vielleicht schon zum Teil von Fehlbestimmungen der Konstanten herrühren, und in dieser Beziehung ist zu erinnern, dass der Leitfähigkeit des Wassers eine besondere Bedeutung zuzuschreiben ist, weil die Lösungen sehr stark verdünnt sind, hauptsächlich aber sind die Abweichungen wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Säuren zurückzuführen. Dass selbst sehr kleine Beimengungen von homologen Säuren grossen Einfluss auf das Leitvermögen haben können, wird verständlich, wenn man die Leitfähigkeiten der ungemischten mit derjenigen der vermischten Säuren vergleicht. Nimmt man als Beispiel Lösung Nr. 4 von Propionsäure und Valeriansäure, so ergibt sich für die unvermischten Säuren:

$$\varkappa_1 . 10^6 = 161{\cdot}6 \text{ und } \varkappa_2 . 10^6 = 47{\cdot}95,$$

während im Gemische:

$$\varkappa_1 . 10^6 = 154{\cdot}9 \text{ und } \varkappa_2 . 10^6 = 14{\cdot}35,$$

mithin, namentlich für Valeriansäure, eine ausserordentliche Verminderung der Leitfähigkeit. Jedenfalls glaube ich, dass man in den Versuchsergebnissen eine Bestätigung der Theorie wird ersehen müssen, und ich meine deshalb noch einen Beweis zu den vielen existierenden für die Brauchbarkeit der Dissociationshypothese beigebracht zu haben.

Schliesslich muss ich sowohl dem Carlsbergfonds, durch dessen Unterstützung ich die Messbrücke angeschafft habe, als auch meinem verehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Christiansen, für das Wohlwollen, womit er mir die Apparate und Chemikalien des physikalischen Kabinets des hiesigen Polytechnikums zur Verfügung gestellt hat, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Kopenhagen, Juni 1903.

# Über den Zustand des Natriumsulfats in Lösung.

Von

**C. Marie und R. Marquis**[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Welches ist der Zustand eines hydratisierten Salzes in Lösung? Sind die Moleküle intakt geblieben? Bestehen die Bindungen, welche die Moleküle des Kristallwassers halten, oder sind sie gelöst, und gibt es keine Beziehung zwischen dem kristallisierten hydratisierten und dem anhydrischen gelösten Molekül? Auf diese Frage antwortete bereits 1857 Loewel[2]) in seiner klassischen Arbeit über das Natriumsulfat und seine Hydrate, indem er die zweite Betrachtungsweise acceptierte: „In allen noch so konzentrierten Lösungen, welche nicht mit einem Überschuss von Kristallen mit $10\,H_2O$ oder $7\,H_2O$ in Berührung sind, bleiben die gelösten Salzmoleküle im Zustande des anhydrischen Salzes, auch bei Änderungen der Temperatur." Diese Ideen wurden zweifellos nicht beachtet, denn im Jahre 1883 führte Demarçay[3]) die verschiedenen Löslichkeiten eines Salzes, das verschiedene Grade der Hydratisierung, wie das Thoriumsulfat, besitzen kann, auf die Gegenwart verschiedener Hydrate in der Lösung zurück.

Daraus schliesst Le Chatelier[4]) ohne Berücksichtigung von Körpern wie $ZnCl_2$, $KOH$ etc., bei denen man wegen der grossen Lösungswärme eine Verbindung zwischen Wasser und Körper annehmen darf, indem er sagt: „Die Hälfte der gelösten Salze ist wahrscheinlich im anhydrischen Zustand," und Bakhuis Roozeboom fasst die frühern Meinungen in folgender Form zusammen: „Die Konstitution des gelösten Salzes weicht von der des anhydrischen Salzes wie von der aller andern Hydrate, die sich bei irgend einer Temperatur bilden können, ab, und die gesamte Menge Wasser ist vom Salz auf diese oder jene Weise beansprucht." Man sieht, dass dies die Meinung Loewels ist, die unter

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von M. Kuntze-Fechner.

[2]) Ann. Chim. Phys. **49**, 56.

[3]) Compt. rend. **116**, 1860.

[4]) Recherches sur les équilibres chimiques 1888, 136.

einer veränderten Form wiederkehrt, indem sie alles, was bei dieser Frage noch unbekannt ist, hervorhebt. Indessen selbst unter dieser Form ergibt sich die Kontinuität der Eigenschaften der Lösung als unmittelbare Folge, und sie erklärt den Misserfolg W. Ostwalds, welcher 1875 vergeblich mittels eines sehr empfindlichen Dilatometers eine plötzliche Änderung in der Ausdehnung einer Lösung von $Na_2SO_4$ bei der Temperatur von etwa 30° zu entdecken versuchte.

Implicite bestimmt die aktuelle Hypothese der elektrolytischen Dissociation den Zustand des Salzes in der Lösung noch genauer, da die Körper, deren Existenz sie voraussetzt, unabhängig in Bezug auf die Wassermoleküle der Lösung sind. — Gegen diese Auffassung hat sich G. Wyrouboff[1]) ausgesprochen, indem er der Lösung eine Definition gibt, die nur voraussetzt, dass „beim Akt der einfachen Auflösung (ausgenommen sind Fälle von Polymerisation, der Dissociation und Bildung von neuen Verbindungen) diese Moleküle (die Moleküle der festen Körper) ohne irgend eine Änderung in die Lösung eingehen".

Auf diese Auffassung gestützt, glaubte G. Wyrouboff experimentell bewiesen zu haben, dass das Natriumsulfat bei gleicher Temperatur zwei verschiedene Lösungen liefern könnte, je nach dem Sulfat, welches zu ihrer Bereitung diente; die eine enthielt das Salz mit $10H_2O$, die andere das anhydrische Salz. Das letztere war übrigens einer Umbildung fähig, welche „sich in der Lösung selbst nach und nach vollzieht und von einer Hydratation begleitet ist, da der $\alpha$-Körper (der Thenardith) sich bei dieser Temperatur nicht im anhydrischen Zustand lösen kann". Dieser Schluss fiel uns auf und legte uns den Gedanken nahe, dass die Hydratbildung (bei 25°) eine Dehydratisierung zur Folge haben müsste, wenn man den Punkt der Veränderung des Salzes überschritte, da dieses bei 32·38° seine $10H_2O$ verliert. Wir wurden so darauf geführt, nach einem Mittel zu suchen, das diese Abspaltung von Wassermolekülen in der Flüssigkeit selbst erkennen lässt. Zu diesem Zwecke haben wir daran gedacht, die Löslichkeit eines Salzes ($NaCl$) in einer konzentrierten (aber nicht gesättigten) Lösung von $Na_2SO_4$ zu messen. Wenn die Wassermoleküle des Sulfats bis zu einer gewissen Temperatur tatsächlich einen Teil des gelösten Moleküls ausmachen, so können sie nicht als Lösungsmittel für einen andern Körper dienen. Unterhalb und in der Nachbarschaft des Umwandlungspunktes werden wir eine Lösung haben können, die für ein Molekül $Na_2SO_4 . 10H_2O$ $N$-freie Wassermoleküle enthält, die so viel $NaCl$ löst, als dem bestimmten

[1]) Bull. Soc. Chem. 1901, 107.

Werte des Verhältnisses $\frac{NaCl}{H_2O \text{ (gesamt)}}$ entspricht. Oberhalb und nahe dem Umwandlungspunkt addieren sich zu den $N$-Molekülen Wasser die zehn des Sulfats, und das obige Verhältnis wird eine plötzliche Vergrösserung erfahren müssen. Wir haben zwischen ziemlich weiten Grenzen gearbeitet, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, da der Umwandlungspunkt des festen Hydrats sich nach Richards bei 32·38° befindet, und dieser Punkt nach Le Chatelier um 16° sinkt, wenn ein Überschuss von $NaCl$ gegenwärtig ist. (Wir haben nicht erfahren, wie dieser Temperaturunterschied von 16° erhalten wurde, ob auf theoretischem oder experimentellem Wege. Unsere Resultate zeigen, dass die Löslichkeit des $NaCl$ kontinuierlich wächst, ohne dass die Kurve, die sie darstellt, einen singulären Punkt besässe; sie fügen deshalb einen neuen experimentellen Beweis zu andern, die schon erhalten worden sind.

Es scheint uns deshalb beim gegenwärtigen Stand der Frage angemessen zu sein, sich an die oben erwähnte Auffassung Roozebooms zu halten, die Kontinuität, welche experimentell an den Eigenschaften der Lösung eines Salzes, wie Natriumsulfat beobachtet worden ist, voraussehen lässt, und nicht den Zustand der Moleküle des gelösten Körpers und ihre Beziehungen zu denen des Lösungsmittels willkürlich bestimmt.

### Experimenteller Teil.

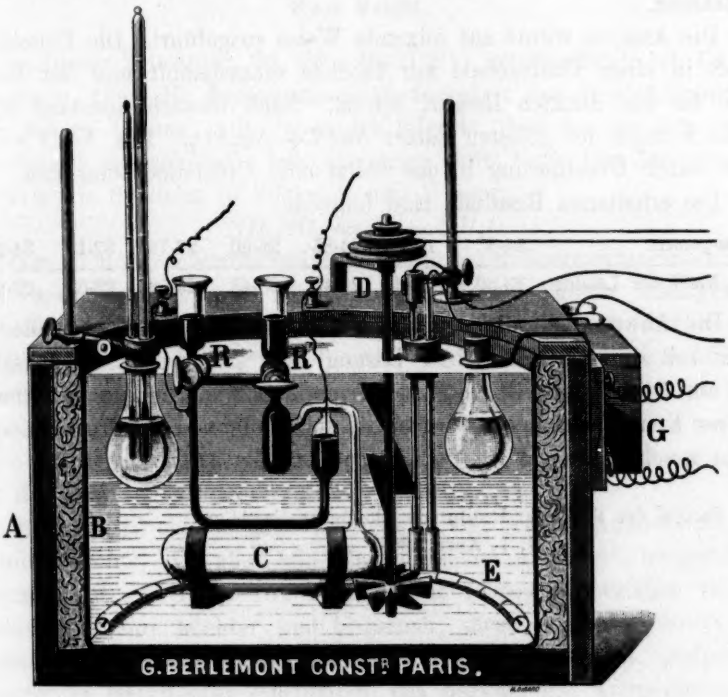
Um unsere Bestimmungen ausführen zu können, haben wir einen Thermostaten konstruieren müssen, der uns erlaubte, unsere Lösungen während des Versuches auf möglichst konstanter Temperatur zu halten. Wir sind zu diesem Resultat mittels des hier abgebildeten Apparats gelangt.

Er besteht aus einem cylindrischen Behälter $B$ von 15 Litern Inhalt, der mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Bad wird elektrisch mittels des Platindrahtes $E$ geheizt, der von einem Strom durchflossen wird, den man durch einen Rheostaten regulieren kann.

Ein Rührer $D$, der durch einen kleinen Elektromotor bewegt wird, stellt die thermische Homogenität der Wassermasse her.

Die Konstanz der Temperatur wird durch einen Thermoregulator bewirkt, der aus einem grossen mit Aceton gefüllten Glascylinder $C$ besteht. Die Ausdehnung dieser Flüssigkeit verursacht Niveauänderungen des Quecksilbers in der Nachbarschaft einer Platinspitze und dadurch Schliessen und Unterbrechen eines Stromes, der von einer Hilfsbatterie geliefert wird; dieser Strom setzt das Relais $b$ in Bewegung, welches den Heizstrom reguliert.

Der Apparat kann für eine bestimmte Temperatur auf die folgende Art eingestellt werden. Man beginnt damit, dass man das Quecksilber durch zweckmässiges Stellen der Hähne $R$ und $R'$ in Kontakt mit dem Platindraht bringt. Wenn die Erwärmung erfolgt, und der Hahn $R$ geschlossen ist, so öffnet man den Hahn $R'$, damit die Ausdehnung der Flüssigkeit das Quecksilber in das Reservoir $R'$ zurücktreibt. Wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, so schliesst man $R'$ und öffnet $R$. Der Apparat reguliert sofort. Bei einiger Übung erhält man genau die gewünschte Temperatur.




Dieser Thermoregulator hält die Temperatur bis auf zwei oder drei Hundertstelgrade konstant. Diese Temperaturänderung bewirkt im Innern der in den Thermostat eingetauchten Gefässe kaum eine solche von dem hundertsten Teil eines Grades.

Die angewandte Natriumsulfatlösung enthielt 7·45 g $Na_2SO_4$ auf 100 g Lösung. Für jede Bestimmung goss man in drei oder vier tarierte Flaschen ca. 100 g der Natriumsulfatlösung und einen Überschuss (40 g) $NaCl$, das sorgfältig gereinigt, getrocknet und pulverisiert war. Die so präparierten Flaschen wurden in den Thermostat zugleich mit

einer Probeflasche, die ein Beckmannschen Thermometer enthielt, gebracht. Letzteres war mit einem Präzisionsthermometer verglichen worden. Um eine vollständige Sättigung der Lösung zu bewirken, liessen wir die Flaschen zwei oder drei Tage im Thermostaten, wobei sie häufig geschüttelt wurden. Nach dieser Zeit nahmen wir eine bestimmte Quantität aus der klaren Flüssigkeit mittels einer Pipette mit umgebogenem Ende. Wir bestimmten das Gewicht jeder Probe. Um sicher zu sein, dass die Sättigung erreicht war, liessen wir eine Flasche im Thermostaten, der wir ein oder zwei Tage später eine neue Probe entnahmen.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Die Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Nach Gewichtskonstanz ergab er die Summe der gelösten Salze: $NaCl + Na_2SO_4$. Das $NaCl$ wurde darin durch Überführung in das Sulfat oder Chlorsilber bestimmt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

| Temperatur | 14·8° | 17·9 | 24·85 | 25·60 | 27·75 | 32·18 | 34·28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % $NaCl$ der Lösung | 23·30 | 23·33 | 23·45 | 23·48 | 23·52 | 23·55 | 23·68 |

Die Abwesenheit eines singulären Punktes in der Kurve, die die Löslichkeit des $NaCl$ in einer Lösung 7·45 % von $Na_2SO_4$ zwischen 14·8 und 34·28° darstellt, zeigt wiederum, dass wir beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse uns am besten der Meinung von Bakhuis Roozeboom anschliessen.

Faculté des Sciences, Institut de Chimie appliquée,
Paris, 1. April 1903.

# Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. II.

Von

**Kurt Arndt.**

In Dieser Zeitschrift, **39,** 64—90, (1901), veröffentlichte ich Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, aus denen ich folgerte, dass die aus dem Salze hydrolytisch abgeschiedene freie salpetrige Säure, bezw. ihre Zersetzungsprodukte die Spaltung in Stickstoff und Wasser:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

bewirken. Ich war mir trotz meines umfangreichen Beobachtungsmaterials wohl bewusst, dass noch manche wesentlichen Punkte unaufgeklärt blieben, und führte diese Untersuchung weiter, so oft mir andere dringende Obliegenheiten Zeit liessen. Inzwischen erschien in dieser Zeitschrift[1]) eine Abhandlung von A. A. Blanchard: „Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits". Erst jetzt ist es mir möglich, auf die Sache an diesem Orte wieder einzugehen und einigen Behauptungen von Blanchard zu widersprechen.

Blanchard sagt[2]): „Die Herstellung von reinem Ammoniumnitrit ist nicht leicht." Da aber reines nach meinen Angaben[3]) hergestelltes Baryumnitrat von E. Merck zu mässigem Preise zu beziehen ist, so erscheint es mir leichter und bequemer, dieses Präparat direkt mit Ammoniumsulfat umzusetzen als, wie es Blanchard tut, „salpetrige Dämpfe" in Barytlösung einzuleiten, das Baryum mit Ammoniumsulfat auszufällen und Natriumnitrit hinzuzufügen. Die Blanchardsche Ammoniumnitritlösung enthält neben Ammoniumnitrit noch Ammoniumnitrat, Natriumnitrit, Natriumnitrat und, wie ihre vermutlich gelbe Färbung zeigt, mehr oder minder grosse Mengen von freien Stickstoffsauerstoffverbindungen, ist also keine reine Ammoniumnitritlösung[4]).

---

[1]) **41,** 681—708 (1902). [2]) Loc. cit. 686.

[3]) Diese Zeitschr. **39,** 65 (1901). — Zeitschr. f. anorg. Chemie **37,** 341 (1901).

[4]) Von Otto N. Witt ist kürzlich ein elegantes Verfahren erfunden worden, das gestattet, bequem und billig grosse Mengen von reinem Baryumnitrit herzustellen.

Indem Blanchard viel Essigsäure zufügt, zersetzt er sofort einen grossen Teil des Nitrits, so dass viel Stickoxyd u. s. w. frei wird. Seine Versuchsbedingungen erscheinen mir in chemischer Hinsicht verwickelter als die von mir gewählten[1]).

Sehr interessant ist die Beobachtung von Blanchard[2]), dass beim Titrieren des Nitrits mit Permanganat „ein Fall von Aktivierung oder Induktion einzutreten scheint." Blanchard findet nämlich, dass in einem Gemische von Nitrit und Ammoniumnitrat auch etwas von dem Ammonium oxydiert wird, obwohl Ammoniumsalz allein fast garnicht von Permanganat angegriffen wird. Aus der von Blanchard mitgeteilten Tabelle (4, Seite 693) ergibt sich, dass bei Anwesenheit von Ammoniumnitrat (1·0-molar) etwa 0·4 ccm 0·15-normaler Permanganatlösung zu viel verbraucht wurden.

Es erschien mir notwendig, diese auffällige Angabe nachzuprüfen.

Etwa 4 g kristallisiertes Natriumnitrit von Kahlbaum löste ich in Wasser zu einem Volumen von 200 ccm. 20 ccm dieser Natriumnitritlösung verbrauchten bei der Titration 20·95 ccm meiner Permanganatlösung. Weitere 20 ccm verbrauchten nach dem Zusatz von 1 g Ammoniumnitrat 20·9 ccm Permanganat. Das Ammoniumnitrat hat also keinen merklichen Einfluss auf die Titration.

Da Blanchard mit Ferrosulfat zurücktitrierte, so versuchte ich auch dies Verfahren. 10 ccm meiner Permanganatlösung entsprachen 8·45 ccm einer angesäuerten Eisenvitriollösung. Nach Zusatz von 1 g Ammoniumnitrat entsprachen 10·05 ccm Permanganat 8·45 ccm Eisenvitriol. Als auf diese Weise die Titration der Natriumnitritlösung unter Zusatz von 1 g Ammoniumnitrat wiederholt wurde, verbrauchten 20 ccm Natriumnitrit 20·95 ccm Permanganat.

Ich kann also die Angaben von Blanchard über die merkwürdige „Aktivierung" nicht bestätigen. Vielleicht enthielt das in seiner Mischung vorhandene Natriumacetat kleine Mengen von Substanzen, die auf Permanganat einwirken. Nicht selten enthalten Essigsäurepräparate empyreumatische Substanzen, z. B. entfärbt das käufliche Ammoniumacetat etwas Permanganat.

Nebenbei bemerkt, erscheint es mir nicht zweckmässig, bei Titrationen $^1/_{100}$ ccm zu messen, da bei einer Titration im allgemeinen nur eine Genauigkeit von 0·05 ccm erreicht wird.

---

[1]) Wie grossen Einfluss kleine Verunreinigungen auf die Ergebnisse einer physikalisch-chemischen Untersuchung haben können, zeigt von neuem Jordis an einem deutlichen Beispiel in der Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 457 (1903).

[2]) Loc. cit. 692.

In einer andern Beziehung ist Blanchard oder vielmehr Bodenstein eine Berichtigung zu danken, nämlich dass aus meinen bei verschiedener Verdünnung des Ammoniumnitrits angestellten Versuchen als Grad der Reaktion 2·14—2·20 folgt. Schon bevor Blanchards Arbeit erschien, war ich bei erneuter Durchrechnung auf den Fehler gestossen und hätte ihn bei der nächsten Gelegenheit berichtigt. Wenn aber Blanchard folgert, ich wäre im Irrtum, wenn ich die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt aus der Konzentration des Ammoniumnitrits und der freien salpetrigen Säure proportional setzte, so ist diese Folgerung unberechtigt.

Da nämlich nach den Messungen von Schumann[1]) die salpetrige Säure sehr wenig in Ionen dissociiert ist, also Ammoniumnitrit als ein Salz aus schwacher Säure und schwacher Base zu gelten hat, so ist die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen salpetrigen Säure proportional der Salzkonzentration[2]).

Setze ich die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k . C_{NH_4NO_2} . C_{HNO_2},$$

so wird $C_{HNO_2}$ proportional $C_{NH_4NO_2}$ und:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k' . C^2_{NH_4NO_2},$$

also die Geschwindigkeit proportional der zweiten Potenz der Konzentration des Ammoniumnitrits, übereinstimmend mit der oben erwähnten experimentellen Bestimmung des Reaktionsgrades.

Dass tatsächlich die Konzentration der freien salpetrigen Säure proportional der Salzkonzentration ist, wird durch folgende experimentelle Daten bestätigt.

20 ccm 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung entwickelten bei 75° in der Minute 1·96 ccm Stickstoff, mit 1 mg $H_2SO_4$ versetzt 2·55 ccm.

20 ccm 0·3-molarer Ammoniumnitritlösung gaben bei 75° in der Minute 0·44 ccm, mtt 0·5 mg $H_2SO_4$ versetzt 0·58 ccm, mit 1 mg $H_2SO_4$ 0·78 ccm Stickstoff.

Nach der von mir früher[3]) erörterten Berechnungsweise folgt aus diesen Zahlen, dass 0·6-molare Ammoniumnitritlösung in Bezug auf freie salpetrige Säure 0·0033-molar ist und 0·3-molare Ammoniumnitritlösung 0·0016, bezw. 0·0013, im Mittel 0·0015-molar an $HNO_2$ ist. Danach wächst also die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen $HNO_2$ ungefähr proportional der Salzkonzentration.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 532 (1900).
[2]) van't Hoff, Vorlesungen I, 125. [3]) Diese Zeitschr. **34**, 87 (1901).

Versuche mit kleinen Zusätzen von Salzsäure oder Salpetersäure lieferten ähnliche, aber in den verschiedenen Versuchsreihen unregelmässig schwankende Werte. Schon früher hatte ich bei Zusatz von Chloriden Unregelmässigkeiten bemerkt, die vielleicht in Nebenreaktionen ihren Grund haben.

Was übrigens die Genauigkeit meiner Beobachtungen anlangt, so äussert Blanchard die Vermutung[1]), ich hätte nicht beachtet, dass zu Anfang der Zersetzung die Lösung mit Stickstoff übersättigt wird.

Abgesehen davon, dass eine solche Übersättigung von vornherein zu erwarten ist, tritt bei der graphischen Darstellung von Beobachtungen jede Unregelmässigkeit in der durch die erhaltenen Punkte gelegten Kurve so deutlich hervor, dass die Erscheinung schwer zu übersehen ist. Da ich meist grössere Ammoniumnitritkonzentrationen wie Blanchard benutzte, so ist der störende Einfluss bei meinen Versuchen geringer; bei verdünnten Lösungen (0·3 und 0·15-molar) waren die Beobachtungen aus diesem und andern Gründen erheblich schwieriger. Ebenso wie Blanchard die ersten Messungen einer Beobachtungsreihe nicht berücksichtigt, so war bei mir naturgemäss zu genauerer graphischer Interpolation der Anfang der Kurve nicht ohne weiteres zu verwerten; deshalb stellte ich mir auch stets Lösungen her, die etwas mehr als 0·6-molar waren, so dass der Kurvenpunkt für 0·6-Molarität nicht ganz am Anfang der Kurve lag. Im weitern Verlaufe der Kurve beeinflusste das entstehende freie Ammoniak immer mehr die Resultate. Alle diese Einflüsse musste ich sorgfältig berücksichtigen, um die günstigen Bedingungen für möglichst genaue Messung zu erlangen.

Da Blanchard seine theoretischen Rechnungen auf die Affinitätsgrösse der salpetrigen Säure gründet, die Schumann aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet hatte, so schien es mir nicht unnötig, diese wichtige Zahl noch einmal, und zwar bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

Ich benutzte ein Arrheniussches Leitfähigkeitsgefäss, dessen Kapazität 0·1328 betrug; das verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit $K = 3{\cdot}3.10^{-6}$ bei 25°[2]).

Ebenso wie Schumann mischte ich äquivalente Mengen von sehr verdünnter Natriumnitritlösung und Salzsäure und zog von der erhaltenen Leitfähigkeit den Wert für das neben $HNO_2$ gebildete $NaCl$ ab.

---

[1]) Loc. cit. 683, Anmerkg.

[2]) In der Schumannschen Arbeit werden andere Einheiten benutzt; ich halte für zweckmässig, allgemein die von Kohlrausch eingeführten Einheiten und Bezeichnungen zu benutzen.

Für die von mir benutzte $^1/_{250}$-norm. Salzsäure war bei 25·0° das molekulare Leitvermögen $\Lambda = 403$. (Kohlrausch[1]) gibt für $v = 256$, $\Lambda = 403$ an.)

Die von mir benutzte $^1/_{250}$-norm. Natriumnitritlösung zeigte bei 25·0° $\Lambda = 118$. (Kohlrausch[2]) gibt für $v = 256$, $\Lambda = 118{\cdot}7$.)

Ich mischte 20 ccm $^1/_{250}$-norm. Salzsäure mit 20 ccm $^1/_{250}$-norm. Natriumnitrit. Der an der Wheatstoneschen Brücke gemessene Widerstand der Mischung betrug bei 25·0° 239 Ohm; daraus berechnet sich nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers $\Lambda = 276$ als Leitfähigkeit dieses Gemisches, das an $NaCl$ und an $HNO_2$ $^1/_{500}$-norm. ist. Für $^1/_{500}$-normale Natriumchloridlösung ist nach Kohlrausch[3]) $\Lambda = 124{\cdot}9$. Zieht man diesen Wert von 276 ab, so wird für $^1/_{500}$-norm. salpetrige Säure bei 25° $\Lambda = 151$. Nach 15 Minuten war der Widerstand des Gemisches auf 229 Ohm gesunken; die salpetrige Säure zersetzt sich allmählich unter Entstehung gutleitender Salpetersäure.

Um bei der doppelten Verdünnung Messungen anzustellen, wurden gemischt: 20 ccm Wasser, 10 ccm $^1/_{250}$-norm. Salzsäure, 10 ccm $^1/_{250}$-norm. Natriumnitrit. Ich fand bei 25·2° $w = 405$ Ohm (später 403 Ohm). Daraus folgt $\Lambda = 322$. Für $^1/_{1024}$-norm. Natriumchloridlösung ist $\Lambda = 126{\cdot}8$ bei 25·2°; also bleibt für $^1/_{1000}$-norm. salpetrige Säure $\Lambda = 195{\cdot}2$ bei 25·2°.

Eine zweite Reihe Messungen wurde bei niederer Temperatur angestellt. Ich fand bei 10·5° für die Mischung von 20 ccm $^1/_{250}$-norm. $HCl$ und 20 ccm $^1/_{250}$-norm. $NaNO_2$ $w = 320$ Ohm; zwei Minuten später 325 und nach fünf Minuten 326 Ohm.

Bei einem Kontrollversuch ergab sich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 305 Ohm | bei | 10·5° |
| nach 5 Minuten | 315 „ | „ | 10·4° |
| „ 7 „ | 320 „ | „ | 10·3° |
| „ 8 „ | 320 „ | „ | 10·2°. |

Berechnen wir aus dem letzten Werte die Leitfähigkeit, so ergibt sich $\Lambda = 206{\cdot}0$. Nehme ich für $^1/_{500}$-norm. $NaCl$ bei 10·3° $\Lambda = 88{\cdot}4$, so ergibt sich als Differenz für $^1/_{500}$-norm. $HNO_2$ $\Lambda = 117{\cdot}6$ bei 10·3°.

Für ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 10 ccm $^1/_{250}$-norm. $HCl$ und 10 ccm $^1/_{250}$-norm. $NaNO_2$ fand ich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $w = 573$ Ohm | bei | 9·6° |
| nach 3 Minuten | 576 „ | „ | 9·5° |
| „ 8 „ | 579 „ | „ | 9·5°. |

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 167.
[2]) Loc. cit. 164. [3]) Loc. cit. 163.

Ein Kontrollversuch ergab:

$w = 582$ Ohm bei 9·0°
nach 9 Minuten 585 „ „ 8·9°.

Bei dieser tiefen Temperatur scheint während der Messungen keine erhebliche Zersetzung einzutreten. Aus $w = 582$ Ohm berechnet sich, falls ich die Leitfähigkeit von $^1/_{500}$-norm. $NaCl$ bei 9·0° zu 86·4 annehme, als Leitfähigkeit $^1/_{1000}$-norm. salpetriger Säure $\Lambda = 138{\cdot}6$ bei 9·0°.

Berechne ich aus den für 25·0 und 9·0° gültigen Leitfähigkeitswerten den Temperaturkoeffizienten, so kann ich aus dem Werte für 9·0° die Leitfähigkeit der $^1/_{1000}$-norm. salpetrigen Säure bei 10·3° ableiten und erhalte $\Lambda = 144{\cdot}6$ bei 10·3°. Entsprechend ergibt sich aus $\Lambda =$ 195·2 bei 25·2° 194·2 bei 25·0°.

Wenn ich mit $m$ die Konzentration (in Molen auf den Liter), mit $\Lambda$ die Äquivalentleitfähigkeit (in unserm Falle gleich der molekularen Leitfähigkeit), mit $\vartheta$ die Temperatur bezeichne und die $\Lambda$-Werte auf ganze Zahlen abrunde, so gilt folgende Tabelle für die salpetrige Säure:

| $m$ | $\Lambda$ | $\vartheta$ |
|---|---|---|
| 0·002 | 151 | 25·0° |
| 0·001 | 194 | |
| 0·002 | 118 | 10·3° |
| 0·001 | 145 | |

Schumann[1]) gibt an:

| $v$[2]) | (1) $\mu$ | (2) | $\vartheta$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 151·2 | 150·1 | 25° |
| 1024 | 190 | 187·5 | |

Da $\Lambda = 1{\cdot}069\,\mu$ zu setzen ist[3]), so ergibt sich aus Schumanns Zahlen für $v = 512$ im Mittel $\Lambda = 150{\cdot}7 \,.\, 1{\cdot}069 = 161$ und für $v =$ 1024 $\Lambda = 202$. Die Zahlen von Schumann sind also etwas höher als die von mir erhaltenen.

Die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure bei unendlicher Verdünnung berechnet Schumann aus den Ionenbeweglichkeiten zu $\mu_\infty = 391{\cdot}5$, woraus $\Lambda_\infty = 419$ folgt. Aus $\Lambda_\infty = 419$, $\Lambda_{500} = 151$, $\Lambda_{1000} = 194$ folgt nach der Formel:

$$\frac{\Lambda^2}{v \,.\, \Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} = K$$

für die „Affinitätskonstante:

| $v$ | $K$ |
|---|---|
| 500 | 0·000406 |
| 1000 | 0·000399 |

[1]) Loc. cit. 532. [2]) $v$ Verdünnungsgrad = 1-molar.
[3]) Siehe Kohlrausch und Holborn, S. 4.

Schumann fand $K_{500} = 0{\cdot}00046$, $K_{1000} = 0{\cdot}00043$.

Die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure berechnet Blanchard auf einem andern Wege, nämlich aus der Zersetzungsgeschwindigkeit seiner Ammoniumnitritlösung in folgender interessanten Weise: Er setzt zu einem Gemisch von 0·4-molarer Ammoniumnitritlösung und 0·5-molarer Natriumnitritlösung wechselnde Mengen von Salpetersäure und von Essigsäure. Er findet, dass ein Zusatz von 0·222-molarer Essigsäure denselben Einfluss auf die Geschwindigkeit hat, wie 0·05-norm. Salpetersäure.

Blanchard nimmt an, dass sich die Salpetersäure vollständig mit dem Nitrit zu Nitrat und $HNO_2$ umsetzt, dass also durch den Zusatz von 0·05-molarer Salpetersäure die Lösung an $HNO_2$ 0·05-molar wird. Bei Zusatz einer schwachen Säure wie Essigsäure stellt sich ein anderes Gleichgewicht her; es sind nebeneinander $HNO_2$ und undissociierte Essigsäure vorhanden. Da $HNO_2$ aus Wasserstoffionen der Essigsäure entsteht, so wäre die Konzentration der $HNO_2$ gleich der Konzentration der freien Essigsäureanionen, falls das entstandene essigsaure Alkali vollständig dissociiert wäre. Da wir leider, wie Blanchard selber betont, in konzentriertern Lösungen wenig über die Dissociationsverhältnisse wissen, so ist er im weitern Verfolg der Rechnung auf rohe Schätzung der Konzentration der $NO_2$-Ionen angewiesen. Seine Rechnung hat also nur bedingten Wert.

Freilich stimmt sein Resultat ($K_{HNO_2} = 0{\cdot}00040$) gut mit den experimentellen Daten überein; aber ein gleiches Resultat kann ich auch auf einem andern kürzern Wege ableiten, trotzdem dieser andere Weg vermutlich falsch ist. Aus dem Ergebnis von Blanchard, dass 0·222-normale Essigsäure eine ebenso grosse Zersetzungsgeschwindigkeit bewirkt, wie 0·05-norm. Salpetersäure, wollen wir einmal folgern, dass beide Zusätze gleich viel Wasserstoffionen in der Lösung hervorbringen. Würden wir weiter annehmen, dass die starke Salpetersäure sich vollständig, die schwache Essigsäure garnicht mit dem Nitrit umsetzte, so ergäbe sich, dass 0·222-norm. Essigsäure ebenso stark dissociiert ist als 0·05-norm. salpetrige Säure, und dass in der salpetrigen Säure die Konzentration der Wasserstoffionen verhältnismässig 4·44 mal grösser ist als in der Essigsäure. Das Produkt der Konzentrationen von Kationen und Anionen wäre also $(4{\cdot}44)^2 = 19{\cdot}7$ mal grösser als bei der Essigsäure und damit auch die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure 19·7 mal grösser als die der Essigsäure (0·000018), demnach:

$$K_{HNO_2} = 19{\cdot}7 \,.\, 0{\cdot}000018 = 0{\cdot}00036.$$

Wir erhalten also auf diesem Wege, gegen den sich erhebliche Be-

denken geltend machen, ein Resultat, dass mit dem Ergebnis meiner Leitfähigkeitsbestimmungen $K_{HNO_2} = 0{\cdot}000403$ ebenso gut übereinstimmt, wie das Resultat von Blanchards Rechnung mit den Zahlen von Schumann.

Übereinstimmung des Resultates beweist, wie man sieht, nicht ohne weiteres die Richtigkeit des Weges.

Immerhin erschien es mir wertvoll, auch meinerseits mit Essigsäure einige Versuche anzustellen. Die Anordnung der Versuche war die gleiche, wie ich sie früher beschrieben habe.

Ich mischte bei 70° 10 ccm Baryumnitritlösung = 1·5 g Baryumnitrit mit 5 ccm = 0·8 g Ammoniumsulfat (der äquivalenten Menge) und 5 ccm $^1/_{10}$-norm. Essigsäure; die Lösung war an Ammoniumnitrit etwas mehr als 0·6-molar, an Essigsäure 0·025-molar. Die Zersetzung war sehr stürmisch; es entwickelten sich in einer Minute etwa 15 ccm Gas, das viel Stickoxyd enthielt.

Bei einem zweiten Versuche wurden 5 ccm $^1/_{100}$-norm. Essigsäure genommen, so dass die Konzentration der Essigsäure in der Lösung 0·0025 war; es ergab sich aus den gewonnenen Zahlen, dass nunmehr aus 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung in der Minute 2·6 ccm Gas frei wurden.

In einem dritten Versuche wurden 5 ccm $^1/_{250}$-norm. Essigsäure hinzugefügt, so dass die Lösung an Essigsäure 0·001-molar war; es entwickelten sich in der Minute aus 0·6-molarer Lösung 1·7 ccm Gas.

Früher hatte ich für reine 0·6-norm. Ammoniumnitritlösung bei 70° den Wert 1·11 ccm (Tabelle 4, S. 71) erhalten. 0·001-norm. Essigsäure bewirkt also eine Zunahme um 0·6 ccm, 0·0025-norm. Essigsäure eine solche von 1·5 = 2·5 . 0·6 ccm. Die Zunahme ist also der Konzentration der Säure proportional; 0·002-molare Essigsäure würde danach eine Zunahme von 1·2 ccm bewirken, und aus einer 0·6-molaren Ammoniumnitritlösung, die an Essigsäure 0·002-molar ist, würden sich bei 70° in der Minute 2·3 ccm Stickstoff entwickeln.

Bei Zusatz von 0·002-norm. Schwefelsäure entstehen, wie ich früher fand (S. 83), 2·5 ccm Gas. Die Essigsäure wirkt hier nur wenig schwächer als die Schwefelsäure, obwohl nach den Leitfähigkeitsbestimmungen $^1/_{500}$-norm. Schwefelsäure fast ganz, $^1/_{500}$-norm. Essigsäure nur wenig in Ionen dissociiert ist.

Auch Bernsteinsäure, mit der ich früher[1]) einige Versuche anstellte, zeigte hier keinen grossen Unterschied von Schwefelsäure. Sehr

[1]) Loc. cit. 83.

bemerkenswert sind die Versuche, die Blanchard mit Bredigscher kolloidaler Platinlösung, Nickelsulfat, Eisensulfat u. s. w. angestellt hat. Er folgert aus ihnen, dass nur die Salze wirksam sind, aus denen hydrolytisch freie Säure abgeschieden wird, dass also ausser Wasserstoffion oder salpetriger Säure keine andern Substanzen den Zerfall des Ammoniumnitrits beschleunigen. Die Folgerung stimmt mit meiner Auffassung überein.

Ebenso bestätigen die Resultate, die Blanchard mit Zusatz von Ammoniumnitrat erhielt, mein mit Ammoniumsulfat gewonnenes Ergebnis, nämlich dass die Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigendem Ammoniumzusatz annähernd linear zunimmt.

Dagegen kann ich den Angaben von Blanchard über den Einfluss von Nitriten nicht zustimmen. Schon früher habe ich zwei Versuche mit Kahlbaumschem Natriumnitrit mitgeteilt. Aus Tabelle 13 (S. 76) ist zu entnehmen, dass bei 70° ein Zusatz von 1·7 g Natriumnitrit (in 20 ccm 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung) die Stickstoffentwicklung auf 4·25 ccm (in der Minute) vermehrt. Die Lösung des Natriumnitrits war gelblich gefärbt.

Neue Versuche stellte ich mit dem reinsten kristallisierten Natriumnitrit von Kahlbaum an, das 65·8% $NO_2$ enthielt (wie die Titration mit Permanganat ergab), entsprechend 98·6% $NaNO_2$. Zusatz von 0·84 g dieses Natriumnitrits (0·6-molar) bewirkte bei 70° eine Gasentwicklung von 2·2 ccm und 1·68 g (= 1·2-molar) eine solche von 3·3 ccm.

Eine Lösung von reinem Natriumnitrit stellte ich schliesslich durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Baryumnitrit her; diese Lösung war völlig farblos und reagierte neutral. Bei Anwendung dieses reinsten Präparates ergab ein Zusatz von 0·23-norm. Natriumnitrit bei 71·3° eine Geschwindigkeit von 1·5 ccm, ein Zusatz der doppelten Menge (0·45-norm.) 1·7 ccm. Reine 0·6-norm. Ammoniumnitritlösung würde bei 71·3° 1·30 ccm Stickstoff in der Minute entwickeln. Die Geschwindigkeitsvermehrung ist also der Konzentration des Natriumnitrits proportional.

Das ganz reine Natriumnitrit ist, wie man bemerkt, weniger wirksam als das Kahlbaumsche Präparat. Wir sehen auch hier wieder, wie ausserordentlichen Einfluss sehr kleine Mengen von Verunreinigungen haben können, was Blanchard nicht immer beachtet hat.

Rechnen wir die zuletzt erhaltenen Zahlen auf 70° und 0·6-molares Natriumnitrit um, so ergeben sich 1·6 ccm, während mit der gleichen Menge des besten Kahlbaumschen Präparats 2·2 ccm erhalten werden. 0·3-molares reines $NaNO_2$ würde bei 70° 1·36 ccm ergeben.

Ein Versuch mit Baryumnitrit (0·75 g = 0·3-norm.), den ich kürzlich anstellte, ergab 1·9 ccm bei 70·6°, entsprechend 1·8 ccm bei 70·0°.

Das käufliche Kaliumnitrit reagiert stark alkalisch; sein Zusatz verlangsamt bedeutend die Stickstoffentwicklung. Eine ganz farblose, neutrale Lösung von reinem Kaliumnitrit erhielt ich durch Umsetzung konzentrierter Lösungen von Kaliumsulfat und Baryumnitrit. Da leider die Löslichkeit des Kaliumsulfats in kaltem Wasser nicht gross ist, so erhielt ich auf diesem Wege nur eine ziemlich verdünnte Lösung von $KNO_2$. Eindampfen auf dem Wasserbade hätte sicher die Lösung ein wenig zersetzt; auch Konzentrieren im Vakuum konnte möglicherweise Gefahr bringen, desgleichen Eindunsten über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, weil es viel zu lange Zeit erforderte.

Ich musste mich daher begnügen zu beobachten, wie sich eine Ammoniumnitritlösung verhält, die an $KNO_2$ 0·24-molar ist. Es entwickelten sich aus dieser Lösung bei 70·3° im Mittel 1·1 ccm Gas, also etwa eben so viel wie aus reiner Ammoniumnitritlösung (1·15 ccm). Reines 0·24-molares Kaliumnitrit befördert also die Zersetzung nicht, trotzdem die Konzentration der $NO_2$-Ionen durch den Zusatz fast um die Hälfte erhöht wird.

Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Behauptung von Blanchard, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der $NO_2$-Ionen wächst.

Nehme ich aber an, dass $KNO_2$ äusserst wenig hydrolysiert ist, so ist von meinem Standpunkte aus ganz erklärlich, dass $KNO_2$ die Zersetzung nicht befördert, weil durch seinen Zusatz die Konzentration der freien salpetrigen Säure nicht vermehrt wird.

Mit meiner Ansicht stimmt auch weiter überein, dass Natrium etwas schwächer basisch als Kalium ist; Natriumnitrit wird merklich hydrolytisch gespalten sein. Zusatz von Natriumnitrit vermehrt also die freie salpetrige Säure und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Baryumnitrit wird wohl stärker hydrolysiert werden; sein Einfluss ist erheblich.

Diese Ergebnisse stelle ich in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammen, in der auch die Werte für $KNO_2$ und $NaNO_2$ auf 70·0° reduziert sind (Seite 581).

Nehme ich an, dass die Zersetzung durch die freie salpetrige Säure bewirkt wird und deren Konzentration proportional ist, so lässt sich aus den obigen Zahlen der Grad der Hydrolyse des Natriumnitrits berechnen. 0·3-molare $NaNO_2$ erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit von 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung bei 70° von 1·1 auf 1·36,

also um 0·25. Wie ich früher (Seite 88) berechnete, ist in 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung bei 70° die Konzentration von $HNO_2 = 0{\cdot}0015$. Die Konzentration von $HNO_2$ in 0·3-molarer $NaNO_2$ wäre dann $0{\cdot}0015 \cdot \frac{0{\cdot}25}{1{\cdot}1} = 0{\cdot}00036$ und $NaNO_2$ bei 70° zu etwa 0·1% hydrolytisch gespalten.

Tabelle 1.

0·6-mol. $NH_4NO_2$. Temperatur 70°.

| Zusatz | Konzentration | $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ |
|---|---|---|
| — | — | 1·1 |
| $KNO_2$ | 0·24 | 1·06 |
| $NaNO_2$ | 0·3 | 1·36 |
| $\frac{Ba(NO_2)_2}{2}$ | 0·3 | 1·8 |

0·3-molares $\frac{Ba(NO_2)_2}{2}$ erhöht von 1·1 auf 1·8 ccm; danach berechnet sich die Konzentration der freien salpetrigen Säure in dieser Baryumnitritlösung zu $0{\cdot}0015 \cdot \frac{0{\cdot}7}{1{\cdot}1} = 0{\cdot}00097 = 0{\cdot}32\%$. Bei 70° wäre also Baryumnitrit zu 0·32% hydrolytisch gespalten.

Stelle ich diese Resultate zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle über den Grad der hydrolytischen Spaltung.

Tabelle 2.

Temperatur 70°.

| Substanz | Konzentration | Hydrolytische Spaltung in % |
|---|---|---|
| $KNO_2$ | 0·24 | sehr klein |
| $NaNO_2$ | 0·3 | 0·1 |
| $NH_4NO_2$ | 0·3—0·6 | 0·25 |
| $\frac{Ba(NO_2)_2}{2}$ | 0·3 | 0·32 |

Ich hatte früher die Vermutung ausgesprochen, dass Neutralsalze, wie $KNO_3$, die Zersetzung des Ammoniumnitrits deshalb verzögern, weil sich nichtdissociiertes $KNO_2$ bildet, das an der Reaktion keinen Anteil nimmt. Ich will an der Hand der eben gewonnenen Zahlen diese Vermutung prüfen.

Nach den Leitfähigkeitsmessungen sind 0·3—0·6-molare wässrige Lösungen der Alkalinitrate und Nitrite zu etwa $^7/_{10}$ in Ionen gespalten. In 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung ist also die Konzentration des nichtdissociierten $NH_4NO_2$ etwa $0{\cdot}6 \,.\, ^3/_{10} = 0{\cdot}18$-molar. Füge ich so-

viel Kaliumnitrat hinzu, dass die Lösung auch an Kaliumnitrat 0·6-molar ist (1·2 g $KNO_3$ in 20 ccm), und nehme an, dass in dieser Lösung nunmehr ebensoviel nichtdissociiertes $KNO_2$ wie nicht dissociiertes $NH_4NO_2$ vorhanden ist, so wird die Konzentration des nichtdissociierten $KNO_2$ etwa $^1/_2 . 0{\cdot}18 = 0{\cdot}09$ sein. Der Zusatz von 0·6-molarem $KNO_3$ vermindert also die Konzentration des Ammoniumnitrits auf $0{\cdot}6 - 0{\cdot}09 =$ rund 0·5. 0·5-molare Ammoniumnitritlösung entwickelt bei 75° 1·32 ccm Stickstoff in der Minute, wie sich aus Tabelle 21 auf Seite 85 entnehmen lässt. Tatsächlich erniedrigt ein Zusatz von 1·22 g Kaliumnitrit bei 75° die Geschwindigkeit auf 1·33 ccm (Tabelle 16, Seite 78).

Natriumnitrit ist nicht wirkungslos wie Kaliumnitrit, sondern beschleunigt die Zersetzung ein wenig, und zwar würde 0·09-molares $NaNO_2$ eine Erhöhung um etwa 0·14 ccm (auf 75° umgerechnet) verursachen. Nehme ich also an, dass in einer Lösung, die an Ammoniumnitrit und an Natriumnitrat 0·6 molar ist, die Konzentration des nichtdissociierten $NaNO_2$ 0·09 beträgt, so wird die tatsächliche Konzentration des Ammoniumnitrits nur rund 0·5 sein und die Geschwindigkeit $1{\cdot}33 + 0{\cdot}14 = 1{\cdot}47$ ccm. Die Ablesung aus der Kurve (Fig. 5. Seite 79) ergibt für Zusatz von 1·02 g $NaNO_3$ (1·02 g $NaNO_3$ in 20 ccm = 0·6-molar) den Wert 1·48 ccm.

Wenn ich auch wegen der Roheit der Rechnung keinen Wert auf die vorzügliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment lege, so geht doch hervor, dass ich keinen Grund habe, meine bisherigen Annahmen über die Ursachen der Zersetzung des Ammoniumnitrits und ihre Beeinflussung durch Zusätze fallen zu lassen.

Wegen der Schwierigkeit, einwandfreie und exakte Resultate zu erlangen, muss ich leider auch jetzt darauf verzichten, das Wesen dieser scheinbar so einfachen Reaktion aufzuklären. Gerade in der anorganischen Chemie bieten sich bei genauem Studium auf Schritt und Tritt neue Rätsel, deren endgültige Lösung uns vielleicht von der Art, wie sich Reaktionen in wässrigen Lösungen vollziehen, teilweise ein anderes Bild geben wird, als wir es heute zu sehen glauben.

Wenn Blanchard am Schlusse seiner Arbeit sagt, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits nur unter dem Einfluss von Wasserstoffionen und von freier salpetriger Säure einen messbaren Wert erlangt, so stimmt das, wie ich schon oben andeutete, praktisch mit meiner Behauptung überein, dass es sich um eine Reaktion zwischen Ammoniumsalz und freier salpetriger Säure handelt.

Spricht man von katalytischer Wirkung, so verzichtet man vor-

läufig auf eine wirkliche Erklärung; der häufige Gebrauch dieser Bezeichnung, wie er heutzutage Mode ist, bringt die Gefahr, dass man verleitet wird, dauernd auf eine chemische Erklärung des merkwürdigen Einflusses zu verzichten, den sehr kleine Mengen gewisser Substanzen auf die Geschwindigkeit von vielen Reaktionen ausüben. Dieser grosse Einfluss erscheint nicht wunderbar, wenn man annimmt, dass bei dem wirklichen Verlaufe der betreffenden Reaktion mindestens einer der chemisch beteiligten Stoffe gleichfalls nur sehr geringe Konzentration besitzt.

Charlottenburg,
Elektrochem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule,
30. Mai 1903.

# Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schliessen?

Von

**Robert Hofmann.**

Zur Bearbeitung dieses Themas, welche ich auf Anregung des Herrn Dr. R. Luther im Winter 1902—1903 im physikalisch-chemischen Institute der Leipziger Universität durchführte, hatte ich nur eine verhältnismässig kurze Zeit zur Verfügung, infolgedessen ich keine umfassenden Resultate veröffentlichen kann. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, fand sich aber nach einer Reihe fruchtloser Messungen ein Weg, welcher eine Entscheidung der vorliegenden Frage ermöglicht. Eine Veröffentlichung meiner Resultate dürfte daher doch von einigem Interesse sein.

Es sei gleich hier erwähnt, dass meine Zahlen nicht etwa die absolut richtigen Werte der Leitfähigkeit reiner Säuren darstellen sollen, sondern dass ich nur auf relative Genauigkeit gesehen habe.

Abgesehen von den Arbeiten von Arrhenius[1]), Wakemann[2]) und Sabat[3]), die sich mit Säuregemengen beschäftigten, erstrecken sich die bisherigen Arbeiten über die Leitfähigkeit gemischter Elektrolyte, so weit mir bekannt[4]), bloss auf Gemische von Salzen oder von Säuren mit ihren Salzen. Solcher Arbeiten liegt eine grosse Anzahl vor. Ich verweise nur auf die Literaturangabe, welche G. Rudorf in seiner „Zur Kenntnis der Leitfähigkeiten und inneren Reibungen von Lösungen" betitelten Abhandlung gibt[5]). Ich möchte diesen Angaben nur noch hinzufügen, dass D. Mac Intosh[6]) Mischungen von mehrfach normalen *NaCl*-, *KCl*- und *HCl*-Lösungen untersuchte und Jones und Mackay[7]) sich bei ihren Untersuchungen über die Leitfähigkeit wässriger Lösungen einiger Alaune eine ähnliche Frage stellten, wie ich bei der vorliegenden Arbeit. Sie suchten zu entscheiden, ob die Alaune als komplexe Salze oder als Doppelsalze aufzufassen seien. Ebenso wie die Alaune

[1]) Wied. Ann. **30**, 51 (1887). [2]) Diese Zeitschr. **15**, 159 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 224 (1902).

[4]) Die Arbeit von Rosenheim und Bertheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 427 (1903), die sich mit dem Nachweis von Komplexbildung bei Säuren aus Leitfähigkeitsmessungen beschäftigt, erschien erst nach Abschluss meiner Versuche. Von den Gesetzen der Isohydrie machen die genannten Autoren keinen Gebrauch.

[5]) Diese Zeitschr. **43**, 257 (1903). [6]) Chem. News **74**, 21, 35, 44.

[7]) Americ. Chem. Journ. **19**, 83.

nur in konzentrierten Lösungen Abweichungen von der mittlern Leitfähigkeit der Konstituenten ergaben, war auch eine Erkennung von Komplexbildung bei den Säuren nur zu erwarten, wenn mit grössern Konzentrationen gearbeitet würde[1]). Wie aus den zur Orientierung gemachten Angaben über den beiläufigen Äquivalentgehalt der Säuren hervorgeht, arbeitete ich daher stets mit mehrfach normalen Lösungen.

Meine ersten Versuche waren in der folgenden Weise ausgeführt worden:

Ich bestimmte einerseits die Leitfähigkeit der einzelnen Säuren, nachdem sie mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt worden waren, anderseits die Leitfähigkeit des Gemisches der unverdünnten Säuren und berechnete dann die Abweichung des letztern Wertes von der Summe der beiden erstern.

Fände beim Vermischen der beiden Säuren keine gegenseitige Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation und der Ionenreibung statt, so müsste man für das Gemisch die Summe der Leitfähigkeitswerte der einzelnen Säuren erhalten, da das Flüssigkeitsvolumen konstant bleibt. Tatsächlich muss man natürlich für das Gemisch unter normalen Verhältnissen eine geringere Leitfähigkeit erhalten. Bei chemischer Beeinflussung zwischen den Säuren könnte nun diese Verminderung von anderer Grössenordnung werden, ja es wäre sogar nicht undenkbar, dass sich für das Gemisch eine grössere Leitfähigkeit ergeben könnte. Die in diesem Sinne gemachten Messungen ergaben jedoch, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung der vorliegenden Frage.

In den ersten drei Tabellen ist unter $G$ der Äquivalentgehalt der Schwefelsäure, unter $\varkappa_1$ die Leitfähigkeit der Mischung aus derselben mit dem gleichen Volumen Wasser, unter $\varkappa_2$ die Leitfähigkeit der andern Säure, gemischt mit dem gleichen Volumen Wasser, unter $\varkappa'$ die Leitfähigkeit der Mischung beider Säuren und in der letzten Rubrik endlich unter $A$ die prozentische Abweichung der gefundenen Leitfähigkeit des Säuregemisches von $\varkappa_1 + \varkappa_2$ angegeben.

| $G$ | $\varkappa_1$ | $\varkappa_2$ | $\varkappa_1 + \varkappa_2$ | $\varkappa'$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure und 8·86-äquivalent-norm. Phosphorsäure. | | | | | |
| 34·30 | 0·4062 | 0·0851 | 0·4913 | 0·3006 | 38·8% |
| 18·67 | 0·7995 | 0·0851 | 0·8846 | 0·6369 | 28·0 |
| 9·30 | 0·7195 | 0·0851 | 0·8046 | 0·6224 | 22·6 |
| 4·49 | 0·4397 | 0·0851 | 0·5248 | 0·4262 | 18·8 |

[1]) Es sei denn, dass die Komplexbildung ausserordentlich weitgehend stattfindet, wie es bei den von Rosenheim und Bertheim (l. c.) untersuchten Stoffen der Fall ist.

| $G$ | $\varkappa_1$ | $\varkappa_2$ | $\varkappa_1 + \varkappa_2$ | $\varkappa'$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Schwefelsäure und 3·22-norm. Salzsäure. | | | |
| 18·67 | 0·8011 | 0·4919 | 1·2930 | 0·7371 | 43·0% |
| 9·30 | 0·7195 | 0·4919 | 1·2114 | 0·8258 | 31·8 |
| 4·49 | 0·4397 | 0·4919 | 0·9316 | 0·7244 | 22·2 |
| | | Schwefelsäure und 2·29-norm. Jodsäure[1]). | | | |
| 18·67 | 0·7995 | 0·1712 | 0·9707 | 0·6765 | 30·3% |
| 9·30 | 0·7195 | 0·1712 | 0·8907 | 0·6707 | 24·7 |
| 4·49 | 0·4397 | 0·1712 | 0·6109 | 0·4880 | 20·1 |
| | | 3·22-norm. Salzsäure und 3·32-norm. Bromwasserstoffsäure. | | | |
| $\varkappa_1$ | | $\varkappa_2$ | $\varkappa_1 + \varkappa_2$ | $\varkappa'$ | $A$ |
| 0·4919 | | 0·5005 | 0·9924 | 0·7465 | 24·8% |

$\varkappa_1$ bedeutet hier die Leitfähigkeit der Salzsäure, $\varkappa_2$ die der Bromwasserstoffsäure. —

Mehr Erfolg versprach die Anwendung der Gesetze der Isohydrie[2]). Von vornherein war allerdings nicht zu erwarten, dass dieses Gesetz für die in Betracht kommenden Konzentrationen noch so weit gültig sei, dass man eine Abweichung von demselben mit Bestimmtheit auf chemische Beeinflussung zurückführen könnte. Tatsächlich fand ich aber, dass sich auch von mehrfach normalen Lösungen von *HCl*, *HBr* und $H_2SO_4$ isohydrische Lösungen herstellen lassen, welche den von der Theorie geforderten Bedingungen genügen, nämlich 1. dass zwei isohydrische Lösungen, in beliebigen Volumenverhältnissen gemischt, die nach der Gesellschaftsregel berechnete Leitfähigkeit ergeben, und 2. dass zwei Lösungen, die mit einer dritten isohydrisch sind, sich auch untereinander isohydrisch erweisen. Infolgedessen kann man aus einer Abweichung von diesen Gesetzen auf eine Komplexbildung zwischen den betreffenden Säuren schliessen.

Ich untersuchte zuerst *HCl* und *HBr*, da bei diesen beiden Säuren eine Komplexbildung am wenigsten zu erwarten war, und prüfte hierauf ihr Verhalten gegen $H_2SO_4$. Durch Probieren fand ich, dass eine Salzsäure von der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa = 0{\cdot}7441$ sowohl mit einer Bromwasserstoffsäure $\varkappa = 0{\cdot}7504$, wie mit einer Schwefelsäure $\varkappa = 0{\cdot}7081$ isohydrisch ist.

| | |
|---|---|
| 3·32-norm. *HBr* | $\varkappa = 0{\cdot}7504$ |
| 3·22-norm. *HCl* | $\varkappa = 0{\cdot}7441$ |
| 1 Vol. *HBr* + 1 Vol. *HCl* | $\varkappa = 0{\cdot}7465$, ber. 0·7472 |
| 1 „ *HBr* + 3 „ *HCl* | $\varkappa = 0{\cdot}7470$, „ 0·7457 |
| 3 „ *HBr* + 1 „ *HCl* | $\varkappa = 0{\cdot}7489$, „ 0·7488 |

[1]) Aus chemischen Gründen ist hier eine Komplexbildung wahrscheinlich.

[2]) Arrhenius, loc. cit.

| | |
|---|---|
| 4·49-äquiv.-norm. $H_2SO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}7081$ |
| 3·22-norm. $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7441$ |
| 1 Vol. $H_2SO_4$ + 1 Vol. $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7244$, ber. 0·7261 |
| 1 „ $H_2SO_4$ + 3 „ $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7349$, „ 0·7351 |
| 3 „ $H_2SO_4$ + 1 „ $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7169$, „ 0·7171 |

Die beiden mit derselben Salzsäure isohydrischen Säuren erwiesen sich auch untereinander isohydrisch.

| | |
|---|---|
| 4·49-äquiv.-norm. $H_2SO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}7081$ |
| 3·32-norm. $HBr$ | $\varkappa = 0{\cdot}7504$ |
| 1 Vol. $H_2SO_4$ + 1 Vol. $HBr$ | $\varkappa = 0{\cdot}7272$, ber. 0·7292 |
| 1 „ $H_2SO_4$ + 3 „ $HBr$ | $\varkappa = 0{\cdot}7393$, „ 0·7398 |
| 3 „ $H_2SO_4$ + 1 „ $HBr$ | $\varkappa = 0{\cdot}7155$, „ 0·7187 |

Die Übereinstimmung der gefundenen Leitfähigkeitswerte mit den nach dem Gesetze der Isohydrie berechneten ist eine ganz befriedigende: Die Abweichungen sind stets kleiner als 0·5%.

Hierauf suchte ich eine Chromsäurelösung zu finden, welche mit der obigen Schwefelsäure isohydrisch ist. Die Wahl fiel auf Chromsäure, weil von ihr bekannt ist, dass sie mit $HCl$ in konzentrierten Lösungen durch eine Art Neutralisation, resp. Komplexbildung Chlorochromsäure bildet. Die Bildung einer Sulfochromsäure aus $H_2SO_4$ und $H_2CrO_4$ war weniger wahrscheinlich.

Wie die folgenden Messungen zeigen, erweist sich eine Chromsäurelösung von der Leitfähigkeit 0·4619 in der Tat in einer für den vorliegenden Zweck vollkommen hinreichenden Weise isohydrisch mit der obigen Schwefelsäure.

| | |
|---|---|
| 4·49-äquiv.-norm. $H_2SO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}7081$ |
| 4·8 „ „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}4619$ |
| 1 Vol. $H_2SO_4$ + 1 Vol. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}5821$, ber. 0·5850 |
| 1 „ $H_2SO_4$ + 3 „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}5236$, „ 0·5235 |
| 3 „ $H_2SO_4$ + 1 „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}6437$, „ 0·6465 |

Wenn keine Neutralisation oder Komplexbildung einträte, so sollte diese Chromsäurelösung nun auch mit der Salzsäure von der Leitfähigkeit 0·7441 isohydrisch sein. Dies ist aber keineswegs der Fall, sondern die Mischung aus gleichen Teilen zeigt eine um 16·9% geringere Leitfähigkeit als das berechnete Mittel aus den Einzelleitfähigkeiten:

| | |
|---|---|
| 3·22-norm. $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7441$ |
| 4·8-äquiv.-norm. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}4619$ |
| 1 Vol. $HCl$ + 1 Vol. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}5011$, ber. 0·6030 |

Da die Abweichungen bei den isohydrischen Lösungen 0·5% nicht überschreiten, also eigentlich durchwegs innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bleiben, so kann man eine Abweichung von mehrern Prozenten als ein Kriterium der Komplexbildung ansehen.

Zwischen welchen von den drei untersuchten Säuren die Komplexbildung eintritt, ist nach diesen Messungen bereits zu entscheiden: es kann nur zwischen Salzsäure und Chromsäure sein, denn die beiden andern Paare folgen dem Gesetze der Isohydrie.

Zur Bestätigung dieses Schlusses kann man noch in folgender Weise verfahren: Wenn zwei Säuren in Lösung Komplexe bilden, können keine miteinander isohydrischen Lösungen von ihnen existieren. Freilich wird es möglich sein, zwei Lösungen zu finden, deren Mischung zu gleichen Teilen das arithmetische Mittel der Einzelleitfähigkeiten ergibt. Diese Lösungen können aber nicht isohydrisch sein, sondern werden, in verschiedenen Volumenverhältnissen gemischt, nicht das berechnete Mittel der Einzelleitfähigkeiten zeigen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3·22-norm. $HCl$ | $\varkappa = 0{\cdot}7441$ | | |
| 2·05-äquiv-norm. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}2382$ | | |
| 1 Vol. $HCl$ + 1 Vol. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}4909$, ber. 0·4911, | Abweich. | 0·0 % |
| 3 „ $HCl$ + 1 „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}6395$, „ 0·6176, | „ | + 3·5 % |
| 1 „ $HCl$ + 3 „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}3479$, „ 0·3647, | „ | − 4·6 % |

Diese Chromsäurelösung endlich muss, mit der der Salzsäure isohydrischen Schwefelsäure gemischt, wiederum eine grosse Abweichung vom Mittel ergeben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4·49-äquiv.-norm. $H_2SO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}7081$ | | |
| 2·05 „ „ $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}2382$ | | |
| 1 Vol. $H_2SO_4$ + 1 Vol. $H_2CrO_4$ | $\varkappa = 0{\cdot}5058$, ber. 0·4731, | Abweich. | + 6·9 % |

Das Resultat ist also in Kürze folgendes: Da das Gesetz der Isohydrie bei den angewandten Konzentrationen sich noch als (annähernd) gültig erwies, so kann man aus einer Abweichung von demselben bei Säuren auf Komplexbildung schliessen. Von Säuren, welche miteinander Komplexe bilden, kann man überhaupt keine isohydrischen Lösungen finden. Wenn man die Tatsache, dass zwei Säuren nur zu gleichen Teilen, nicht aber in jedem Volumenverhältnisse gemischt das arithmetische Mittel der Einzelleitfähigkeiten ergeben, nicht als hinreichenden Beweis für die Unmöglichkeit der Existenz isohydrischer Lösungen ansehen wollte, so kann man noch eine dritte Säure zu Hilfe nehmen und auf das Gesetz prüfen, dass zwei Lösungen, wenn sie einer dritten isohydrisch sind, auch untereinander isohydrisch sein müssen.

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald und Herrn Dr. Luther für die stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen besten Dank auszudrücken.

Wien, im Juni 1903.

# Diffusion und Übersättigung in Gelatine.

von

**Harry W. Morse** und **George W. Pierce**[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

## Einleitung.

Der deutsche Photograph R. Ed. Liesegang entdeckte im Laufe einer Untersuchung über chemische Reaktionen in Gallerten[2]) eine Erscheinung, die Ostwald als Beweis anführt, dass eine bestimmte Grenze existiert, über welche die Übersättigung einer Lösung bei gegebener Temperatur und Druck nicht geführt werden kann. Wir haben eine experimentelle Studie dieses Gegenstandes unternommen, welche sich auf Liesegangs Entdeckung stützt.

Liesegangs Experiment war folgender Art: Eine Glasplatte war mit Gelatine bedeckt, die mit Kaliumchromat imprägniert war. Die Platte wurde horizontal gelegt und ein Tropfen Silbernitrat darauf getan. Das Silbernitrat diffundierte langsam in die Gelatine, reagierte mit dem Kaliumchromat und bildete einen Niederschlag von Silberchromat. Das Silberchromat, anstatt ununterbrochen mit der Diffusion der reagierenden Substanzen in der Gelatine fortzuschreiten, bildete sich in deutlichen Ringen um den Tropfen herum, wie Figur 1 zeigt. Die Bildung des Niederschlags in deutlichen Ringen ist sicherlich eine Übersättigungserscheinung. Wir haben gewisse Messungen an diesen Ringen ausgeführt in der Hoffnung, einige Einblicke in die Zustände zu erhalten, welche in übersättigten Lösungen existieren. Insbesondere haben wir es uns

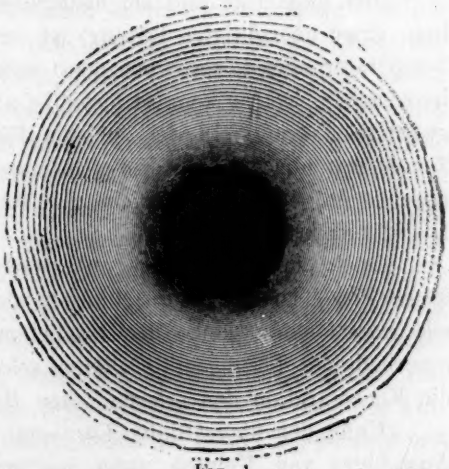


Fig. 1.

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von M. Kuntze-Fechner.

[2]) Chemische Reaktionen in Gallerten. Düsseldorf 1898.

zur Aufgabe gemacht, aus diesen Ringen den Wert der Diffusion der reagierenden Substanzen zu berechnen und ebenso die Grenze der Übersättigung, die erreicht wird, wenn die feste Phase nicht anwesend ist, — die sogenannte „metastabile Grenze" Ostwalds.

Bevor wir auf die Experimente eingehen, wollen wir einige Definitionen und erklärende Paragraphen aus Ostwalds Lehrbuch[1]) hier anführen.

„Zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung stellt sich ein Gleichgewicht her, das von der Natur der beteiligten Stoffe, der Temperatur und dem Druck abhängig ist. Sieht man von dem Einflusse des letztern ab, so besteht für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht. Dieses ist durch eine bestimmte Konzentration gekennzeichnet, bis zu welcher der feste Stoff sich auflöst."

„Ist eine feste Phase nicht gegenwärtig, so ist die Konzentration des gelösten Bestandteils willkürlich. Als Grenze ist einerseits die Konzentration Null anzusehen, anderseits eine Konzentration, welche schwer genau zu bestimmen ist, welche aber jedenfalls grösser ist, also die des Gleichgewichts mit der festen Phase."

„Lösungen, deren Konzentration die der Sättigung mit einer möglichen festen Phase übertrifft, heissen übersättigt in Bezug auf diese Phase."

„Der einfachste und am häufigsten beschrittene Weg (zur Herstellung einer übersättigten Lösung) ist der, durch passende Änderung der Temperatur eine Lösung aus dem festen Stoff und dem Lösungsmittel herzustellen, welche konzentrierter ist als die bei der Versuchstemperatur gesättigte Lösung. In den meisten Fällen liegt die dazu erforderliche Temperatur höher als die Versuchstemperatur, doch kann sie auch niedriger liegen, wenn der Stoff eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit hat."

„Doch entstehen ebenso gut, oder vielmehr besser (weil Keime der festen Phase leichter auszuschliessen sind) übersättigte Lösungen durch alle Reaktionen, welche den fraglichen Stoff ergeben, wenn man sie innerhalb des Lösungsmittels unter solchen Bedingungen ausführt, dass die Konzentration den erforderlichen Betrag annimmt."

„Unter den übersättigten Lösungen gibt es solche, welche sich beim Ausschluss von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne jemals freiwillig die feste Phase zu bilden. Solche Lösungen sollen metastabile heissen."

„Daneben gibt es übersättigte Lösungen, in denen nach kürzerer Zeit auch beim Auschluss von Keimen die feste Phase freiwillig erscheint. Derartige Lösungen heissen labile."

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 780—784.

„Metastabile Lösungen zeigen den labilen aus den gleichen Stoffen gegenüber immer die kleinere Konzentration. Durch Vermehrung der Konzentration geht also eine metastabile Lösung in den labilen Zustand über. Die Konzentration, bei welcher der Übergang erfolgt, heisst die metastabile Grenze."

„Die metastabile Grenze ist in erster Linie von der Natur der Substanz, von der Temperatur und vom Druck abhängig. Daneben wird sie durch verschiedene andere Umstände beeinflusst, deren Aufklärung noch aussteht. Es ist deshalb zur Zeit (1899) kaum möglich, bestimmteres über den Wert der metastabilen Grenze und die Methode ihrer Bestimmung auszusagen."

In Verbindung mit dieser Diskussion erwähnt Ostwald die Schärfe und Genauigkeit von Liesegangs Ringen als Beweis, dass die metastabile Grenze ziemlich ausgeprägt ist. Indessen ist, soweit wir wissen, kein Versuch bis jetzt gemacht worden, Liesegangs Ringe quantitativ zu untersuchen und aus diesen den wirklichen numerischen Wert der metastabilen Grenze zu erhalten. In Wirklichkeit ist, soweit wir wissen, keine Bestimmung der metastabilen Grenze in irgend einem Falle veröffentlicht worden. Wir erwähnen weiter Ostwalds Erklärung[1]) der Bildung von Liesegangs Ringsystem:

„Durch die Diffusion des Silbersalzes in die chromathaltige Gelatine bildet sich in der Gelatine bald eine Lösung, welche in Bezug auf Silbersalz übersättigt ist; der Niederschlag erfolgt aber nicht sofort, sondern erst, nachdem die metastabile Grenze überschritten ist. Dies geschieht natürlich gleichzeitig in einem Kreise, der mit dem Tropfenkreise konzentrisch ist. An den entstandenen Niederschlag lagert sich das Silberchromat, in Bezug auf welches die Umgebung des Ringes übersättigt ist und verstärkt ihn; dies dauert so lange, bis das lösliche Chromat aus der Nähe entfernt in den Niederschlag gegangen ist. Alsdann wandert das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, ferner liegendes kreisförmiges Gebiet, und der gleiche Vorgang wiederholt sich. Da die Silberlösung beim Weiterdiffundieren immer verdünnter wird, so wird die kritische Konzentration, bei welcher die Ausscheidung beginnt, immer später erreicht, und der neue Ring entsteht erst in einem weitern Abstande, als der zwischen seinen Vorgängern betrug."

Liesegang hat auch gezeigt, dass analoge Erscheinungen auftreten, wenn das Kaliumchromat in Gelatine in eine kapillare Röhre, anstatt auf eine Platte gebracht wird, und ein Ende der Röhre in eine Lösung von Silbernitrat getaucht wird. Der Niederschlag in der Röhre bildet sich in Schichten oder Scheiben senkrecht zur Achse der Röhre (Fig. 2).

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 778.

Diese Erscheinung der Bildung eines Niederschlags in Ringen auf einer Platte oder in Scheiben in einer Röhre ist nicht beschränkt auf den Fall der Reaktion zwischen Silbernitrat und Kaliumchromat. Liesegang fand eine gleichartige Bildung des Niederschlags in dem Falle von Merkurochromat, Bleichromat und Berlinerblau durch die gewöhnlichen Reaktionen, bei denen diese Niederschläge entstehen. Wir haben gefunden, dass bei geeigneter Wahl von Konzentrationen ebenso Ringe in den folgenden Fällen gebildet werden:

| Diffundierende Substanz | Substanz in Gelatine | Niederschlag | Natur der Ringe |
|---|---|---|---|
| $Pb(NO_3)_2$ | $Na_2SO_4$ | $PbSO_4$ | Dünn weiss. Dicht zusammen |
| $AgNO_3$ | $K_2CrO_4$ | $Ag_2CrO_4$ | „ „ „ „ |
| „ | $Na_2CO_3$ | $Ag_2CO_3$ | Dick. Weit entfernt |
| „ | $Na_2HPO_4$ | $Ag_4P_2O_7$ | Dünn weiss |
| „ | $NH_4CNS$ | $AgCNS$ | „ „ |
| „ | $KBr$ | $AgBr$ | „ „ |
| $Co(NO_3)_2$ | $NaOH$ | $Co(OH)_2$ | Gelatinös. Dick |
| $BaCl_2$ | $K_2CrO_4$ | $BaCrO_4$ | Deutlich kristallinisch |
| $HgNO_3$ | $KBr$ | $HgBr$ | Dünn weiss |
| $FeCl_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | Gasblasen |

Fig. 2.

Es ist unsere Absicht, eine ausgedehntere Beschreibung der verschiedenen Reaktionen dieser Tabelle etwas später zu geben. Um indessen die quantitative Seite des Problems zu diskutieren, werden wir unsere Aufmerksamkeit auf einen einzigen Fall, die Bildung von Übersättigungsringen von Silberchromat, beschränken.

Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt: Eine kapillare Röhre vom Durchmesser 0·5 bis 1 mm wurde mit einer $^1/_{75}$- oder $^1/_{150}$-norm. Lösung von Kaliumchromat in Gelatine gefüllt. Nachdem die Gelatine sich gesetzt hatte, wurde ein Stück der Röhre von etwa 5 cm Länge, das so erhalten wurde, dass man die Röhre unter Wasser abbrach, um eine frische feuchte Oberfläche freizulegen, vertikal in eine wässrige 2-norm., 1-norm. oder $^1/_2$-norm. Lösung von Silbernitrat getaucht, die in einem niedrigen Glasgefäss enthalten war. Mittels eines Kathetometers, das ein Mikroskop geringer Stärke trug, beobachteten wir die Bildung des Niederschlags. Nach einer bestimmten Zeit begann der Niederschlag, je nach der Konzentration der Lösung, nahe der fortschreitenden Vorderseite der diffundierenden Substanz in Schichten oder Scheiben zu erscheinen, die voneinander weit im Verhältnis zu ihrer Dicke getrennt waren. Diese Schichten erschienen plötzlich als ein scharfes dünnes Häutchen, so dass die Zeit ihres Er-

scheinens mit Genauigkeit bestimmt werden konnte. Auf diese Weise erhaltene Messungen sind in den beigefügten Tabellen 4 bis 24 mitgeteilt. Die Experimente wurden in einem Raum konstanter Temperatur ausgeführt, der bis auf die kurze Zeit, die für die Ablesungen nötig war, dunkel gehalten oder matt erleuchtet wurde, um eine gerbende Wirkung des Lichtes auf die Gelatine auszuschliessen, die möglicherweise eintreten konnte.

Die Reaktion verläuft gemäss der Formel:

$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightleftarrows Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3.$$

Der Fortschritt der Reaktion in dem einen oder andern Sinn ist an die Konzentration der reagierenden Substanzen geknüpft. Im Falle des Gleichgewichts müssen die Konzentrationen der quantitativen Beziehung Genüge leisten:

$$Ag^{\cdot 2} \times CrO''_4 = K.Ag_2CrO_4, \qquad (a)$$

worin $Ag^{\cdot}$ und $CrO''_4$ die Konzentrationen des Silberions, resp. Chromations sind, $Ag_2CrO_4$ die Konzentration des undissociierten Silberchromats in Lösung, $K$ die Gleichgewichtskonstante. Wenn die feste Phase gegenwärtig ist, so muss das undissociierte Silberchromat in Lösung mit der festen Phase im Gleichgewicht und deshalb in konstantem Betrage gegenwärtig sein. In gesättigter Lösung gilt deshalb die Beziehung:

$$Ag^{\cdot 2} \times CrO''_4 = K, \qquad (1)$$

wo $K$ das Löslichkeitsprodukt ist.

Da nun in übersättigter Lösung das Massenwirkungsgesetz (Gl. *a*) wahrscheinlich noch gültig ist, so entsteht die Frage: Gibt es eine Beziehung ähnlich wie (1), die jedoch ein verschiedenes konstantes Produkt besitzt, das die Grenze der Übersättigung definiert?

Gibt es eine Formel von der Form:

$$Ag^{\cdot 2} \times CrO''_4 = H \qquad (2)$$

für die Bedingung, der die Konzentrationen genügen müssen, wenn der Niederschlag sich eben in Abwesenheit der festen Phase zu bilden beginnt?

### Theoretische Betrachtungen.

Wir können den Wert von $H$ in Gleichung (2) berechnen, vorausgesetzt, dass wir die Konzentrationswerte der beiden Ionen an der Stelle und zu der Zeit der Ringbildung berechnen können. Wir wollen versuchen, diese Konzentrationswerte mittels der mathematischen Theorie der Diffusion zu erhalten. Um eine mögliche Konfusion infolge des Gebrauchs allgemeiner Ausdrücke zu vermeiden, wollen wir speziell den Fall wählen, in dem Silberchromat die niedergeschlagene

Substanz ist. Dieselbe Betrachtung wird natürlich auch für jeden andern Fall gelten.

Es werde eine Kapillarröhre, die eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat in Gelatine enthält, zur Zeit $t = 0$ in ein Gefäss getaucht, das eine starke Lösung von Silbernitrat enthält. Es sei $x$ die Entfernung vom Ende der Röhre aus gerechnet, mit ihrer positiven Richtung entlang der Röhrenachse, es sei $u$ die Konzentration des $Ag^{\cdot}$-Ions im Punkte $x$ zur Zeit $t$, $v$ der entsprechende Wert für das $CrO''_4$-Ion. Im Moment, wo die Röhre eingetaucht wird, das ist zur Zeit $t = 0$, ist $u$ gleich $U_0$ für alle negativen Werte von $x$ und 0 für alle positiven Werte von $x$. Es seien 0 und $V_0$ die entsprechenden Anfangswerte von $v$ (siehe Fig. 3). In erster Annäherung können wir annehmen, dass die Dissociation von $K_2CrO_4$ vollständig ist, da die Substanz in sehr verdünnter Lösung für solche Werte von $x$ und $t$, die wir zu betrachten haben, gegenwärtig ist. Die Konzentration des Silbersalzes in der Röhre wird ebenfalls klein sein, und wir werden es als vollständig dissociiert ansehen. Später können wir sehen, wie der durch diese Annahme entstandene Fehler zu verbessern ist. Wenn wir daher Konzentrationen in Grammmolen ausdrücken, so ist die Konzentration des $Ag^{\cdot}$-Ions dieselbe wie die von $AgNO_3$, und die Konzentration des $CrO_4''$-Ions dieselbe wie die von $K_2CrO_4$. Wir haben nun die beiden Konzentrationen aus der Diffusion von $AgNO_3$ und $K_2CrO_4$ zu berechnen.

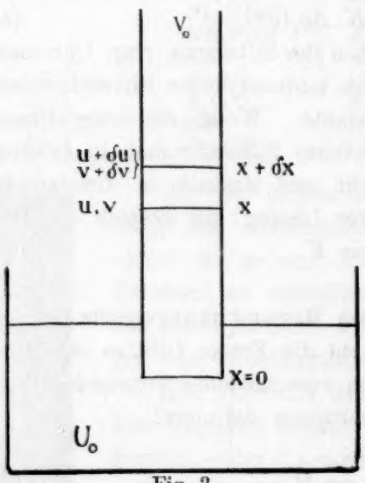


Fig. 3.

Die Diffusionskonstante wird als die Zahl von Masseneinheiten definiert, die durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit bei dem Konzentrationsgefälle eins diffundiert. Sei $a^2$ (meist positiv) die Diffusionskonstante von Silbernitrat; dann ist die Menge Silbernitrat, die durch den Querschnitt $S$ der Röhre im Abstand $x$ vom Anfang in einer Zeit $dt$ geht, gleich der Diffusionskonstante $\times$ Gefälle $\times$ Zeit $\times$ Querschnitt. Deshalb:

$$Q = -a^2 \frac{\partial u}{\partial x} dt . S. \tag{3}$$

Die Menge, die durch einen Querschnitt in der Entfernung $x + dx$ wandert, ist:

$$Q + \frac{\partial Q}{\partial x} dx = -a^2 \frac{\partial u}{\partial x} dt . S - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt . dx . S. \qquad (4)$$

Die Anhäufung von Silbernitrat in dem Gebiet zwischen $x$ und $x + dx$ ist die Differenz dieser Mengen:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt . dx . S.$$

Diese Anhäufung kann auch ausgedrückt werden als Konzentrationsänderung multipliziert mit dem Volumen $= du . dx . S$.

Deshalb ist:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt . dx . S = du . dx . S,$$

woraus durch Division mit $dt . dx . S$ folgt:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t}. \qquad (5)$$

Dies ist das Ficksche Gesetz[1]).

Analoge Betrachtungen geben uns eine ganz ähnliche Gleichung für die Konzentration des $CrO_4''$-Ions im Punkte $x$ zur Zeit $t$, nämlich:

$$b^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial v}{\partial t}, \qquad (6)$$

wo $b^2$ die Diffusionskonstante für chromsaures Kalium bedeutet.

Bei Ableitung dieser Gleichungen haben wir die Annahme gemacht, dass die Bildung früherer Niederschläge nicht wesentlich das Diffusionsgefälle beeinflusst, unter dem sich die Ionen zur Bildung neuer Niederschläge anhäufen. Wenn wir diese Annahme machen, sind wir im stande, das Problem vollständig zu lösen. Obwohl die Gleichungen (5) und (6) genau gleich sind, so werden ihre Lösungen doch verschieden sein, weil sie verschiedenen Anfangsbedingungen in den beiden Fällen genügen müssen. Da das untere Ende der Röhre durch gelegentliches Rühren dauernd auf der Konzentration $U_0$ gehalten wurde, so muss Gleichung (5) der Bedingung genügen, dass $u$ für $x = 0$ und für alle Werte von $t$ gleich $U_0$ ist und $u = 0$ für alle positiven Werte von $x$ zur Zeit $t = 0$. Gleichung (6) hat als Anfangswerte $v = V_0$ für alle positiven Werte und $v = 0$ für alle negativen Werte von $x$ zur Zeit $t = 0$. Die Theorie der Differentialgleichungen von dieser Form lehrt uns, dass, falls wir irgend eine Lösung für jede dieser Gleichungen finden können, die ihren Grenzbedingungen genügt, dies die einzige Lösung ist. Die folgenden Lösungen sind die einzigen, die diesen Bedingungen genügen:

[1]) Pogg. Ann. **94**, 59 (1855).

$$u = \frac{2U_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta, \tag{7}$$

$$v = \frac{V_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-x}{2b\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta, \tag{8}$$

wo $\beta$ einfach eine Integrationsvariable ist. Dass diese Gleichungen Lösungen von (5) und (6) sind, kann man sehen, wenn man sie differenziert und die Resultate in (5) und (6) einsetzt. Gleichung (7) genügt auch, wie man sieht, den Anfangsbedingungen, denn für $t = 0$ wird bei positivem $x$ die untere Grenze $+\infty$, ebenso die obere. Das Integral ist deshalb 0 und $u = 0$. Für $x = 0$ ist die untere Grenze $= 0$ und der Wert des Integrals $= \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, weshalb:

$$u = V_0.$$

Ähnliche Überlegungen zeigen, dass Gleichung (8) den Anfangsbedingungen für $v$ genügt.

Das metastabile Produkt $H$, wie wir es auf Seite 593 definierten, wird durch folgende Gleichung zu geben sein:

$$H = u^2 v = \frac{4U_0^2 V_0}{\pi^{3/2}} \left[ \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right]^2 \cdot \int_{\frac{x}{2b\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta. \tag{9}$$

Es ist unsere Aufgabe, sicher zu stellen, ob $H$ für verschiedene Anfangsbedingungen von $U_0$ und $V_0$ konstant ist.

Wenn wir die Diffusionskonstanten $a^2$ und $b^2$ kennten, so würden wir die Integrale in (7) und (8) entwickeln, sie Glied für Glied für einen gegebenen Wert von $x$ und $t$ integrieren, daraus $u$ und $v$ und aus diesen $H$ erhalten können. Das würde eine vorausgehende unabhängige Bestimmung der Diffusionskonstanten bedingen und würde ausserdem sehr mühsam sein, da die Reihen nicht vor dem sechsten oder siebenten Glied zu konvergieren beginnen. Die Schwierigkeit der Reihenentwicklung könnte indessen vermieden werden durch Verwendung von Tafeln, die für die bestimmten Integrale berechnet worden sind.

Wir haben eine Methode angewandt, bei der eine vorhergehende unabhängige Bestimmung der Diffusionskonstanten unnötig war. Bevor wir zur Lösung übergeben, wollen wir die Aufmerksamkeit auf eine wichtige und leichte Ableitung aus Gleichung (9) richten. Ist $H$ eine Konstante, so müssten die untern Grenzen der Integration:

$$\frac{x}{2a\sqrt{t}} \quad \text{und:} \quad \frac{-x}{2b\sqrt{t}}$$

für alle Ringe in einer gegebenen Röhre mit gegebenen Anfangswerten $U_0$ und $V_0$ konstant sein, und da $a$ und $b$ Konstanten sind, müsste $\frac{x}{\sqrt{t}}$ konstant sein. Das heisst: wenn wir eine Röhre, die Kaliumchromat in Gelatine enthält, in eine Lösung von Silbernitrat tauchen und mit einem Kathetometer die Entfernung vom Boden der Röhre beobachten, bei welcher jede dünne Scheibe des Niederschlags erscheint, und gleichzeitig die Zahl Sekunden bestimmen, die nach dem Hineintauchen in die Röhre verstrichen sind, so ist die Entfernung dividiert durch die Quadratwurzel aus der Zeit für alle Scheiben in dieser Röhre und für alle Röhren mit den gleichen Anfangskonzentrationen der reagierenden Substanzen gleich. Die folgenden Resultate und alle Tabellen 3—23 zeigen, mit welcher Übereinstimmung dieser Schluss bestätigt wird.

Tabelle 2.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 15·7°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1245 | 0·537 | 0·01522 |
| 1420 | 0·575 | 0·01526 |
| 1607 | 0·611 | 0·01524 |
| 1825 | 0·649 | 0·01519 |
| 2068 | 0·694 | 0·01526 |
| 2345 | 0·738 | 0·01524 |
| 2658 | 0·785 | 0·01523 |
| 3000 | 0·834 | 0·01523 |
| 3395 | 0·888 | 0·01524 |
| 3823 | 0·940 | 0·01520 |
| 4305 | 0·998 | 0·01521 |
| 4842 | 1·056 | 0·01518 |
| 5443 | 1·125 | 0·01524 |
| 6102 | 1·188 | 0·01520 |
| 6870 | 1·260 | 0·01520 |
| | | 0·01523 |

Mittlerer Fehler 0·00002

Tabelle 3.

$^2/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·0°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1732 | 0·687 | 0·01650 |
| 1920 | 0·723 | 0·01650 |
| 2350 | 0·801 | 0·01652 |
| 2596 | 0·845 | 0·01659 |
| 2865 | 0·888 | 0·01659 |
| 3170 | 0·934 | 0·01659 |
| 3505 | 0·982 | 0·01659 |
| 3870 | 1·032 | 0·01662 |
| 4315 | 1·083 | 0·01652 |
| 4700 | 1·139 | 0·01662 |
| | | 0·01656 |

Tabelle 4.

$^2/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·3°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1625 | 0·672 | 0·01667 |
| 1805 | 0·705 | 0·01660 |
| 2000 | 0·742 | 0·01660 |
| 2215 | 0·782 | 0·01662 |
| 2450 | 0·822 | 0·01661 |
| 2710 | 0·866 | 0·01663 |
| 2995 | 0·910 | 0·01663 |
| 3300 | 0·955 | 0·01663 |
| 3645 | 1·003 | 0·01662 |
| 4020 | 1·051 | 0·01658 |
| 4430 | 1·107 | 0·01663 |
| 4885 | 1·162 | 0·01663 |
| 5365 | 1·220 | 0·01666 |
| 5895 | 1·280 | 0·01667 |
| | | 0·01663 |

Tabelle 5.

$^2/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·3°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1705 | 0·684 | 0·01657 |
| 1885 | 0·719 | 0·01655 |
| 2083 | 0·760 | 0·01662 |
| 2300 | 0·798 | 0·01665 |
| 2540 | 0·842 | 0·01671 |
| 3090 | 0·930 | 0·01673 |
| 3405 | 0·976 | 0·01663 |
| 3740 | 1·023 | 0·01673 |
| 4110 | 1·077 | 0·01680 |
| 4525 | 1·128 | 0·01679 |
| | | 0·01671 |

Tabelle 6.

$^2/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·1°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1580 | 0·674 | 0·01696 |
| 1750 | 0·711 | 0·01700 |
| 1940 | 0·747 | 0·01694 |
| 2150 | 0·788 | 0·01700 |
| 2385 | 0·830 | 0·01700 |
| 2625 | 0·870 | 0·01702 |
| 2910 | 0·920 | 0·01703 |
| 3215 | 0·963 | 0·01699 |
| 3550 | 1·015 | 0·01704 |
| 3920 | 1·06[illegible] | 0·01701 |
| 9320 | 1·1[illegible]7 | 0·01700 |
| 4755 | 1·[illegible]71 | 0·01699 |
| | | 0·01700 |

Tabelle 7.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 15·5°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1530 | 0·598 | 0·01529 |
| 1745 | 0·638 | 0·01527 |
| 1985 | 0·680 | 0·01526 |
| 2564 | 0·771 | 0·01523 |
| 2903 | 0·819 | 0·01521 |
| 3290 | 0·872 | 0·01521 |
| 3720 | 0·927 | 0·01521 |
| 4210 | 0·986 | 0·01524 |
| | | 0·01524 |

Tabelle 8.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·7°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1440 | 0·585 | 0·01535 |
| 1605 | 0·619 | 0·01545 |
| 1795 | 0·655 | 0·01546 |
| 2010 | 0·695 | 0·01551 |
| 2240 | 0·734 | 0·01551 |
| 2785 | 0·819 | 0·01551 |
| 3450 | 0·911 | 0·01551 |
| 3845 | 0·964 | 0·01555 |
| | | 0·01549 |

Tabelle 9.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·7°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1073 | 0·498 | 0·01520 |
| 1165 | 0·533 | 0·01532 |
| 1270 | 0·546 | 0·01532 |
| 1500 | 0·594 | 0·01534 |
| 1635 | 0·622 | 0·01538 |
| 1778 | 0·649 | 0·01538 |
| 1935 | 0·675 | 0·01535 |
| 2105 | 0·706 | 0·01539 |
| | | 0·01533 |

Tabelle 10.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 17·3°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1332 | 0·529 | 0·01450 |
| 1535 | 0·575 | 0·01468 |
| 1790 | 0·619 | 0·01460 |
| 2090 | 0·670 | 0·01465 |
| 2422 | 0·721 | 0·01465 |
| 2830 | 0·780 | 0·01466 |
| 3280 | 0·838 | 0·01463 |
| | | 0·01462 |

Tabelle 11.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·3°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 800 | 0·413 | 0·01461 |
| 920 | 0·443 | 0·01461 |
| 1050 | 0·473 | 0·01459 |
| 1215 | 0·508 | 0·01456 |
| 1400 | 0·548 | 0·01465 |
| 1605 | 0·586 | 0·01463 |
| 1850 | 0·631 | 0·01466 |
| 2120 | 0·675 | 0·01466 |
| 2425 | 0·724 | 0·01470 |
| 2780 | 0·775 | 0·01470 |
| 3180 | 0·830 | 0·01471 |
| 3630 | 0·884 | 0·01466 |
| 4130 | 0·949 | 0·01475 |
| 4710 | 1·013 | 0·01474 |
| | | 0·01466 |

Tabelle 12.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·7°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1270 | 0·520 | 0·01459 |
| 1465 | 0·557 | 0·01454 |
| 1685 | 0·602 | 0·01466 |
| 1935 | 0·645 | 0·01466 |
| 2225 | 0·694 | 0·01471 |
| 2555 | 0·743 | 0·01470 |
| 2910 | 0·794 | 0·01471 |
| 3345 | 0·847 | 0·01465 |
| 3810 | 0·908 | 0·01471 |
| 4340 | 0·970 | 0·01472 |
| | | 0·01467 |

Tabelle 13.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·5°.

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1225 | 0·511 | 0·01460 |
| 1410 | 0·551 | 0·01468 |
| 1653 | 0·595 | 0·01464 |

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 1930 | 0·644 | 0·01466 |
| 2243 | 0·692 | 0·01461 |
| 2606 | 0·746 | 0·01461 |
| 3028 | 0·803 | 0·01460 |
| 3500 | 0·862 | 0·01457 |
| | | 0·01462 |

Tabelle 14.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 15·5°.

| | | |
|---|---|---|
| 965 | 0·451 | 0·01452 |
| 1108 | 0·485 | 0·01454 |
| 1295 | 0·526 | 0·01462 |
| 1505 | 0·564 | 0·01454 |
| 1745 | 0·609 | 0·01458 |
| 2025 | 0·654 | 0·01453 |
| 2345 | 0·703 | 0·01452 |
| 2702 | 0·755 | 0·01453 |
| 3115 | 0·811 | 0·01453 |
| 3595 | 0·872 | 0·01455 |
| 4165 | 0·937 | 0·01452 |
| 4770 | 1·002 | 0·01451 |
| 5500 | 1·077 | 0·01452 |
| 6380 | 1·155 | 0·01448 |
| | | 0·01453 |

Tabelle 15.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·6°.

| | | |
|---|---|---|
| 945 | 0·453 | 0·01474 |
| 1090 | 0·485 | 0·01469 |
| 1260 | 0·525 | 0·01479 |
| 1460 | 0·564 | 0·01476 |
| 1685 | 0·608 | 0·01481 |
| 1950 | 0·654 | 0·01481 |
| 2250 | 0·702 | 0·01478 |
| 2605 | 0·756 | 0·01481 |
| 2995 | 0·809 | 0·01478 |
| 3440 | 0·867 | 0·01478 |
| | | 0·01477 |

Tabelle 16.

$^1/_1$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·6°.

| | | |
|---|---|---|
| 1080 | 0·479 | 0·01458 |
| 1245 | 0·515 | 0·01462 |
| 1425 | 0·554 | 0·01468 |
| 1630 | 0·592 | 0·01466 |
| 1865 | 0·637 | 0·01475 |
| 2130 | 0·679 | 0·01467 |
| 2460 | 0·728 | 0·01468 |
| 2790 | 0·780 | 0·01477 |
| 3170 | 0·833 | 0·01479 |
| .... | .... | ..... |
| 10050 | 1·467 | 0·01463 |
| | | 0·01468 |

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|

Tabelle 17.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·6°.

| | | |
|---|---|---|
| 905 | 0·421 | 0·01399 |
| 1105 | 0·461 | 0·01387 |
| 1210 | 0·485 | 0·01394 |
| 1333 | 0·506 | 0·01386 |
| 1468 | 0·530 | 0·01384 |
| 1765 | 0·586 | 0·01395 |
| 1935 | 0·606 | 0·01378 |
| 2120 | 0·636 | 0·01382 |
| 2316 | 0·661 | 0·01374 |
| 1543 | 0·693 | 0·01374 |
| 2780 | 0·726 | 0·01377 |
| | | 0·01384 |

Tabelle 18.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16.8°.

| | | |
|---|---|---|
| 1625 | 0·555 | 0·01377 |
| 1870 | 0·596 | 0·01378 |
| 2145 | 0·640 | 0·01282 |
| 2460 | 0·683 | 0·01376 |
| 2820 | 0·734 | 0·01382 |
| 3294 | 0·784 | 0·01366 |
| 3705 | 0·839 | 0·01379 |
| | | 0·01377 |

Tabelle 19.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 17·7°.

| | | |
|---|---|---|
| 1026 | 0·420 | 0·01311 |
| 1244 | 0·460 | 0·01304 |
| 1510 | 0·508 | 0·01307 |
| 1819 | 0·558 | 0·01308 |
| 2181 | 0·614 | 0·01315 |
| 2625 | 0·672 | 0·01312 |
| 3185 | 0·740 | 0·01311 |
| 3850 | 0·819 | 0·01320 |
| 4700 | 0·901 | 0·01314 |
| 5720 | 0·988 | 0·01307 |
| | | 0·01311 |

Tabelle 20.

$^1/_2$-norm, $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·9°.

| | | |
|---|---|---|
| 705 | 0·346 | 0·01274 |
| 860 | 0·380 | 0·01296 |
| 1048 | 0·419 | 0·01294 |
| 1282 | 0·465 | 0·01298 |
| 1535 | 0·508 | 0·01297 |
| 1862 | 0·559 | 0·01295 |

| $t$ Sek. | $x$ cm | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 2250 | 0·614 | 0·01295 |
| 2715 | 0·674 | 0·01293 |
| 3250 | 0·734 | 0·01288 |
| | | 0·01292 |

Tabelle 21.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 16·0°.

| | | |
|---|---|---|
| 1305 | 0·484 | 0·01340 |
| 1560 | 0·529 | 0·01340 |
| 1880 | 0·580 | 0·01337 |
| 2270 | 0·633 | 0·01329 |
| 2730 | 0·697 | 0·01334 |
| 3270 | 0·761 | 0·01331 |
| | | 0·01335 |

Tabelle 22.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 15·5°.

| | | |
|---|---|---|
| 933 | 0·400 | 0·01310 |
| 1120 | 0·440 | 0·01315 |
| 1340 | 0·481 | 0·01314 |
| 1590 | 0·525 | 0·01317 |
| 1900 | 0·572 | 0·01312 |
| 2265 | 0·625 | 0·01310 |
| 2690 | 0·681 | 0·01313 |
| 3190 | 0·742 | 0·01314 |
| | | 0·01313 |

Tabelle 23.

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$; $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.
Temp. 15·5°.

| | | |
|---|---|---|
| 900 | 0·387 | 0·01290 |
| 1080 | 0·427 | 0·01299 |
| 1300 | 0·465 | 0·01290 |
| 1565 | 0·513 | 0·01297 |
| 1875 | 0·564 | 0·01303 |
| 2235 | 0·615 | 0·01301 |
| 2670 | 0·674 | 0·01305 |
| 3180 | 0·738 | 0·01306 |
| | | 0·01299 |

**Bestimmung der Diffusionskonstante und der metastabilen Grenze.**

Jene Konstanz von $\frac{x}{\sqrt{t}}$ für jede Beobachtungsreihe unter gegebenen Bedingungen zeigt noch nicht, wenn man diese allein betrachtet, dass es ein konstantes metastabiles Konzentrationsprodukt $H$ gibt, sie zeigt jedoch, dass es für eine gegebene Konzentration eines der Ionen eine bestimmte Konzentration des andern Ions gibt, die einen Niederschlag verursachen wird.

Um die Konstanz von $H$, des Produktes der Ionenkonzentrationen, wie sie durch Gleichung (9) definiert wird, zu untersuchen, haben wir nötig, die bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der reagierenden Substanzen erhaltenen Werte anzuwenden, wie sie in der beigefügten Tabelle zusammengestellt sind (Seite 601).

Je zwei Reihen von Anfangskonzentrationen mit den entsprechenden Werten von $\frac{x}{\sqrt{t}}$ zusammen, werden die Daten geben, um die Diffusionskonstante $a^2$ und den Wert von $H$ in Gleichung (9) zu bestimmen. Wenn wir z. B. für $U_0$, $V_0$ und $\frac{x}{\sqrt{t}}$ die entsprechenden Werte dieser Mengen in den Reihen (a) und (b) von Tabelle 3 substituieren, so erhalten wir folgende Gleichungen:

## Tabelle 24.

### Wiederholung der Tabellen 3—23.

(a) $^1/_2$-norm. $AgNO_3$ diffundierend in $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.

| Tabelle | Temperatur | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 3 | 16·0 | 0·01656 |
| 4 | 16·3 | 0·01663 |
| 5 | 16·3 | 0·01671 |
| 6 | 16·1 | 0·01700 |
| | | Mittel 0·01670 |

Norm. $AgNO_3$ diffundierend in

(b) $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.

| Tabelle | Temperatur | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 2 | 15·7 | 0·01523 |
| 7 | 15·5 | 0·01524 |
| 8 | 17·0 | 0·01549 |
| 9 | 16·7 | 0·01533 |
| | | Mittel 0·01530 |

(d) $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.

| Tabelle | Temperatur | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 10 | 17·3 | 0·01462 |
| 11 | 16·3 | 0·01466 |
| 12 | 16·7 | 0·01467 |
| 13 | 16·5 | 0·01462 |
| 14 | 15·5 | 0·01453 |
| 15 | 16·6 | 0·01477 |
| 16 | 16·6 | 0·01468 |
| | | Mittel 0·01465 |

$^1/_2$-norm. $AgNO_3$ diffundierend in

(c) $^1/_{75}$-norm. $K_2CrO_4$.

| Tabelle | Temperatur | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 17 | 16·6 | 0·01384 |
| 18 | 16·8 | 0·01377 |
| | | Mittel 0·01380 |

(e) $^1/_{150}$-norm. $K_2CrO_4$.

| Tabelle | Temperatur | $x/\sqrt{t}$ |
|---|---|---|
| 19 | 17·7 | 0·01311 |
| 20 | 16·9 | 0·01292 |
| 21 | 16·0 | 0·01335 |
| 22 | 15·5 | 0·01313 |
| 23 | 15·5 | 0·01299 |
| | | Mittel 0·01310 |

$$H = \frac{4 \cdot 2^2 \cdot \frac{1}{75}}{\pi^{3/2}} \left[ \int_{\frac{0{\cdot}0167}{2a}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right]^2 \cdot \int_{\frac{0{\cdot}0167}{2b}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta, \qquad (10)$$

$$H = \frac{4 \cdot 1^2 \cdot \frac{1}{75}}{\pi^{3/2}} \left[ \int_{\frac{0{\cdot}0153}{2a}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right]^2 \cdot \int_{\frac{0{\cdot}0153}{2b}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta. \qquad (11)$$

Diese beiden Gleichungen müssen als simultane gelöst werden. Wir haben dies mit Hilfe einer Reihe von bestimmten Integralen tun können, die im Anhang von Kramps: Analyse des Refraktions Astronomiques et Terrestres, erschienen in Strassburg 1799, gegeben sind. Kramps Tabelle enthält Werte des Integrals:

$$\int_a^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

für 301 Werte von $\alpha$ von $0-3{\cdot}00$. Diese Tabelle zeigt zuerst, dass verschiedene Werte von:

$$\frac{-x}{2b\sqrt{t}}\int^{\infty} e^{-\beta^2}d\beta,$$

die unter der Annahme erhalten sind, dass $b^2$ von der Grössenordnung der Diffusionskonstante eines Elektrolyten, und dass $\frac{x}{\sqrt{t}}$ von der Grössenordnung ist, die durch unsere experimentellen Daten gegeben sind, um weniger als $2\%$ voneinander und von $\sqrt{\pi}$ differieren. Das bedeutet einfach, dass die Konzentrationsänderung $v$ der Substanz, die ursprünglich in der Gelatine war, vernachlässigt werden kann. Durch Division von Gleichung (11) durch Gleichung (10) und Wurzelziehung erhalten wir:

$$\frac{\frac{0{\cdot}0153}{2a}\int^{\infty} e^{-\beta^2}d\beta}{\frac{0{\cdot}0167}{2a}\int^{\infty} e^{-\beta^2}d\beta} = 2. \qquad (12)$$

Um diese Gleichung nach $a$ aufzulösen, ist es nur nötig, zwei Werte in Kramps Tabelle zu finden, für die die untern Grenzen der Integration in dem Verhältnis von 0·0167 zu 0·0153 stehen, und für die der Wert des Integrals, das mit dem zweiten korrespondiert, doppelt so gross ist als der Wert, der mit dem ersten korrespondiert.

Um eine Idee von dem Verfahren bei dieser Rechnung zu geben, werden wir einige Werte aus Kramps Tabelle in der Nähe der Lösung mitteilen, von denen der mit dem einen Stern versehene derjenige ist, der Gleichung (12) genügt.

Das Verhältnis von 0·0167 zu 0·0153 ist 1·091. $\alpha$ und $\alpha_1$ sind die untern Integrationsgrenzen, $A$ und $A_1$ die entsprechenden Integralwerte. Die genaue Lösung findet man durch das Verhältnis $\frac{A}{A_1} = 2$.

| $\alpha$ | $\alpha_1$ | $\alpha_1/\alpha$ | $A$ | $A_1$ | $A/A_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·77 | 1·932 | 1·091 | 0·010909 | 0·005677 | 1·921 |
| 1·79 | 1·954 | „ | 0·010067 | 0·005077 | 1·983 |
| *1·80 | 1·965 | „ | 0·009668 | 0·004837 | 1·999 |
| 1·81 | 1·975 | „ | 0·009284 | 0·004632 | 2·005 |
| 1·83 | 1·999 | „ | 0·008555 | 0·004164 | 2·055 |

Hieraus ergibt sich der Wert von $\alpha$, der der Gleichung (12) am besten genügt, zu 1·80.

Daraus folgt:

$$\frac{0{\cdot}0153}{2a} = 1{\cdot}80,$$

$$a = 4{\cdot}25\,.\,10^{-3}.$$

Der entsprechende Wert $A$ des Integrals ist 0·009668. Deshalb aus Gleichung (11):

$$H = \frac{4}{75 \cdot \pi}(0{\cdot}009668)^2,$$

$$= 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}\right)^3.$$

Die Diffusionskonstante ist nicht $a$ sondern $a^2$ und wird, indem man sie auf die üblichen Einheiten, wobei der Tag Zeiteinheit ist, durch Multiplikation mit $8{\cdot}64 \cdot 10^4$ reduziert:

$$a^2 = 1{\cdot}56 \left(\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}\right).$$

In dieser Berechnung von $H$ sind die reagierenden Substanzen als vollständig dissociiert angesehen worden. Das Resultat der Rechnung zeigt, dass die Konzentration des Silberions etwa $^1/_{200}$-norm. und die des Chromations $^1/_{75}$-norm. war, wenn der Niederschlag stattfand. Die Dissociation von $^1/_{200}$-norm. Silbernitrat differiert so wenig von der von $^1/_{400}$-norm., die in die Berechnung der folgenden Fälle eingeht, dass die Annahme der vollständigen Dissociation keine wesentliche Ungenauigkeit mit sich bringt. Auf der andern Seite beträgt die Dissociation von $^1/_{150}$-norm. Kaliumchromat etwa 1·05 mal so viel wie die Dissociation von $^1/_{75}$-norm., und dieser Faktor, der das Verhältnis der Dissociationen darstellt, muss in die Rechnungen eingeführt werden, die die verschiedenen Konzentrationen des Kaliumchromats in der Gelatine betreffen.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erhalten wir die folgenden Werte für $a^2$ und $H$ aus den andern Reihen der Tabelle 3:

### Resultate

**für die Diffusionskonstante von Silbernitrat und das metastabile Konzentrationsprodukt von Silbernitrat in Gelatine bei 16°.**

| Werte aus Tabelle 3 | Diffusionskonstante $\frac{\text{ccm}}{\text{Tag}}$ | Metastabiles Produkt $\left(\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}\right)$ |
|---|---|---|
| (*a*) und (*b*) | 1·56 | $1{\cdot}6.10^{-6}$ |
| (*b*) „ (*c*) | 1·56 | $1{\cdot}6.10^{-6}$ |
| (*a*) „ (*c*) | 1·56 | $1{\cdot}4.10^{-6}$ |
| (*d*) „ (*e*) | 1·53 | $1{\cdot}3.10^{-6}$ |
| (*b*) „ (*d*) | 1·50 | $1{\cdot}1.10^{-6}$ |
| (*c*) „ (*e*) | 1·53 | $1{\cdot}3.10^{-6}$ |
| | Mittel 1·54 | $1{\cdot}4.10^{-6}$ |

Diskussion der Resultate: Die Werte, welche für die Diffusionskonstante und für das metastabile Konzentrationsprodukt erhalten worden

sind, sind innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler, wie man durch einen Vergleich der Wiederholung von Tabelle 3 sehen wird. Obwohl der Wert von $\frac{x}{\sqrt{t}}$ für jede einzelne Röhre innerhalb 2 oder 1% konstant ist, so ist die erlangte Übereinstimmung nicht die gleiche, wenn mehrere Beobachtungsreihen bei verschiedenen Röhren unter möglichst denselben Bedingungen gemacht werden. Die mittlere Abweichung bei verschiedenen Röhren vom Mittel beträgt 1%. Wir glauben, dass diese Abweichung ihren Grund in dem Mangel an Gleichmässigkeit der lichten Weite einiger der Röhren hat, so dass die Diffusion in einer konischen Höhlung anstatt, wie die Theorie es fordert, in einer cylindrischen Höhlung stattfindet. Dass ein Fehler von 1% in der Bestimmung von $\frac{x}{\sqrt{t}}$ für die Änderungen der Werte von $a^2$ und $H$ verantwortlich zu machen ist, kann mit einem Blick auf die Resultate der Berechnung dieser Grössen aus den Daten (d) und (e) in Tabelle 3 gesehen werden, unter der Annahme, dass der genaue Wert von $\frac{x}{\sqrt{t}}$ in (e) 0·0130 ist, anstatt 0·0131; $a^2$ wird dann 1·63 qcm/Tag und $H$ $1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$. Wird $\frac{x}{\sqrt{t}}$ 0·0132 anstatt 0·0131, so wird $a^2 = 1{\cdot}42$ und $H$ $0{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.

Im Hinblick auf diese empfindliche Abhängigkeit der Diffusionskonstante und des metastabilen Produkts vom Werte $\frac{x}{\sqrt{t}}$ können wir die Resultate als genügend übereinstimmend ansehen. Es ist uns nicht möglich gewesen, anderswo irgend eine Bestimmung des Wertes der Diffusionskonstante von Silbernitrat in Gelatine zu finden. F. Voigtländer[1]) hat gefunden, dass die Diffusionkonstanten von Salzen in Agar nach seinen eigenen Messungen manchmal kleiner, öfters auch gleich oder grösser als die entsprechenden Konstanten in Wasser sind. Er sagt, dass die Frage, ob die Diffusion in Wasser und Agar identisch ist, nur durch weitere Beobachtungen an reinem Wasser und andern gelatinösen Lösungen, z. B. Wasserglas, beantwortet werden kann. Aus Voigtländers Messungen folgt der Schluss, dass die Diffusion in Agar und die in Wasser nicht sehr verschieden ist. Dies würde unser Resultat für Silbernitrat, 1·54, ziemlich hoch erscheinen lassen, da die Werte, welche Kawalki[2]) für Silbernitrat bei 16° erhalten hat, 1·13—1·20 sind. Eine Berechnung der Diffusionskonstante von Silbernitrat nach der Nernstschen Formel:

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 317 (1889). [2]) Wied. Ann. **52**, 300 (1894).

$$a^2 = 0{\cdot}00477 \,.\, 10^7 \cdot \frac{u \,.\, v}{u + v} [1 + 0{\cdot}0034 \,(t^0 - 18)]$$

ergibt den Wert 1·29.

Es muss bemerkt werden, dass dies der Wert für die Diffusion durch Gelatine ist, die einen ziemlich schweren festen Niederschlag von Silberchromat enthält; man kann deshalb nicht erwarten, dass er mit der Diffusion in Wasser oder reiner Gelatine übereinstimmt. Die wichtige Tatsache für diese Erörterung ist, dass $a^2$ eine Konstante ist, und dass deshalb keine Ungereimtheit in dem Schluss liegt, dass das metastabile Konzentrationsprodukt von Silberchromat in Gelatine eine bestimmte konstante Grösse ist, die der Beziehung genügt:

$$H = Ag^{\cdot 2} \,.\, CrO_4''.$$

Was den Wert von $H$ betrifft, so existieren keine andern Bestimmungen dieser Grösse, mit denen wir unsere Resultate vergleichen könnten. Soweit wir wissen, sind keine numerischen Daten für den Wert des metastabilen Konzentrationsprodukts in irgend einem Falle veröffentlicht worden. Das gewöhnliche Löslichkeitsprodukt von Silberchromat in gesättigter wässriger Lösung in Gegenwart der festen Phase beträgt $5{\cdot}1 \,.\, 10^{-13}$ (nach der Bestimmung von Kohlrausch[1]). Die Konzentrationen von $Ag_2CrO_4$ in den beiden Fällen stehen im Verhältnis $\sqrt[3]{1{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}} : \sqrt[3]{5{\cdot}1 \,.\, 10^{-13}}$. Das besagt, dass die übersättigte Gelatine bei der Niederschlagskonzentration 145 mal so viel Silberchromat in Lösung hält, als für Sättigung in Gegenwart der festen Phase notwendig ist.

Lobry de Bruyn[2]) und Liesegang[3]) haben gezeigt, dass bei einer grossen Zahl von Substanzen, die wie die Silberhaloide, amorphe Niederschläge bilden, Gelatine einen Niederschlag verhindert. Diese Erscheinung ist besonders leicht an farbigen Substanzen wie Silberchromat und Bleijodid zu beobachten und zu demonstrieren. Es ist wohl bekannt, dass Elektrolyte, sei es, dass sie chemisch auf das Kolloid einwirken oder nicht, den Niederschlag eines Kolloids aus der Lösung bewirken können, und es könnte angenommen werden, dass der hier diskutierte Fall als solch eine Wirkung des diffundierenden Silbernitrats erklärt werden, indem dieses kolloidales Silberchromat niederschlägt.

Wir sind der Meinung, dass dies nicht der Fall ist, da erstens der Niederschlag hier plötzlich und nicht langsam erfolgt, wie es der Fall

---

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte, S. 202.

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 236—249.

[3]) Photograph. Wochenblatt 1894, 229.

ist, wenn Kolloide durch Elektrolyte niedergeschlagen werden, und zweitens der Niederschlag in den einzelnen Fällen der verschiedenen Konzentrationen der reagierenden Substanzen nicht bei konstanter Konzentration des diffundierenden Elektrolyts, wohl aber bei einem konstanten Wert des Produkts:

$$Ag^{\cdot 2} . CrO_4''$$

gebildet wird.

Reinigung der Gelatine. Die beste Handelsgelatine enthält gewöhnlich 2% Asche, bestehend aus Phosphaten und Karbonaten, die beide unlösliche Verbindungen mit Silber bilden. Obwohl die Silbersalze dieser Radikale löslicher als Silberchromat sind, so hielt man es dennoch für nötig, diese und andere Salze so vollständig als möglich aus der Gelatine herauszuschaffen, um einen möglichen Einfluss auf den Niederschlag des Silberchromats zu vermeiden. Diese Entfernung wurde durch einwöchentliche Elektrolyse der Gelatine zwischen Membranen von Pergamentpapier bei 500 Volt bewirkt, wobei die Membranen und Elektroden häufig durch einen Strom destillierten Wassers gewaschen wurden. Proben der so präparierten Gelatine gaben nur eine Spur Asche bei der Verbrennung.

Liesegang fand bei seiner ursprünglichen Untersuchung über Reaktionen in Gelatinelösungen in Kapillarröhren zwei Klassen von Ringen: die schweren weit getrennten roten Niederschläge von Silberchromat und zwischen diesen eine andere Reihe bestehend aus dünnen, mikroskopisch kleinen weissen Linien. Nach Liesegangs Beschreibung wurde eine der weissen feinen Linien, wenn die Zeit zur Bildung einer neuen roten Linie kam, plötzlich gelb und wurde breiter, bis sie vier der weissen Linien einschloss und sich mit dem dunklen Rot des Silberchromats verschmolz. Liesegang beobachtete jedoch, dass diese weissen feinen Linien nicht für die Bildung der roten notwendig sind und nicht vorhanden sind, wenn Chromat in Gelatine hineindiffundiert, wenn diese mit Silber imprägniert ist. Wir sind der Meinung, dass jene weissen Linien ihre Ursache in der Unreinheit der Gelatine haben, da sie mit der gleichen Deutlichkeit erscheinen, wenn Silbernitrat in käufliche Gelatine hineindiffundiert, zu der nichts hinzugefügt worden war. Sie erschienen nicht in unserer reinsten elektrolysierten Gelatine. Ein Hinzufügen löslicher Chloride, Bromide oder Jodide in kleinen Mengen verursacht das Erscheinen der weissen Ringe. Fig. 4 zeigt sie zwischen den stärkern Linien des Silberchromats. Es ist unsere Absicht, den möglichen Einfluss von Unreinheiten auf die Bildung dieser Niederschläge weiterhin zu untersuchen.

Es ist von Interesse zu wissen, dass Gelatine nicht für Bildung von Ringen notwendig ist, denn wenn eine mit wässriger Kaliumchromatlösung gefüllte feine Kapillarröhre in eine Silbernitratlösung vorsichtig getaucht wird, so können ganz gleiche Erscheinungen beobachtet werden. In diesem Falle bleibt die Niederschlagsschicht jedoch nur eine kurze Zeit nach ihrer Bildung bestehen. Sie wird unter dem Einfluss der Schwere und Konvektion zerstört und vermischt sich mit dem darunter befindlichen Silberchromat. Drei oder vier Schichten können zur gleichen Zeit bestehen, wobei die später gebildeten scharf ausgebildet sind.

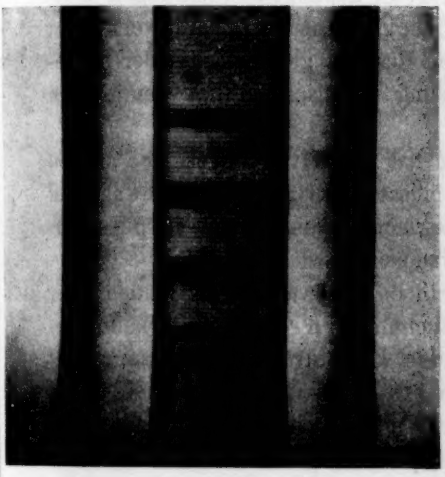


Fig. 4.
Niederschlag in käuflicher Gelatine feine, weisse Linien zwischen dunkeln Niederschlägen von $Ag_2CrO_4$ zeigend. Zehnfache Vergrösserung.

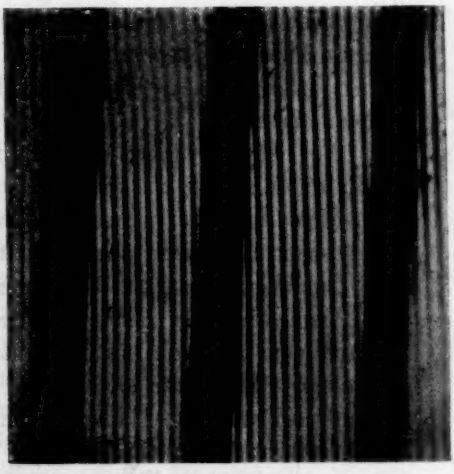


Fig. 5.
Schnitt einer Platte wie bei Fig. 1, zwei Arten von Ringen zeigend.

**Zusammenfassung.**

Wir haben durch quantitative Messungen gezeigt, dass in dem Fall der Bildung von Silberchromat in Gelatinelösung ein bestimmtes konstantes Produkt: $Ag^{\cdot} \,.\, CrO_4'' = H$ existiert, welches die Grenze der Übersättigung für Silberchromat in Abwesenheit der festen Phase bestimmt.

Beiläufig haben wir einen Wert für die Diffusionskonstante von Silbernitrat erhalten, welches durch Gelatine diffundiert, die festes Silberchromat enthält.

Jefferson Physical Laboratory, Harvard University,
Cambridge, Mass. U. S. A., 1. März 1903.

# Über Seifenlösungen[1]).

Von

**A. Smits.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die von E. Krafft[2]) ausgeführten Siedepunktsbestimmungen konzentrierter Seifenlösungen, wobei der Beckmannsche Apparat verwendet wurde, haben zu dem überraschenden Resultat geführt, dass der Siedepunkt einer konzentrierten Seifenlösung identisch ist mit demjenigen reinen Wassers.

Auf Grund dieser Erscheinung hat Krafft gemeint, die Seifen unter die Kolloide klassifizieren zu müssen, was L. Kahlenberg und O. Schreiner[3]) veranlasste, die wässrigen Seifenlösungen in physisch-chemischer Richtung näher zu untersuchen.

Zunächst haben sie die Siedemethode angewendet; sie fanden aber in Übereinstimmung mit den Untersuchungen Kraffts, dass beim Gebrauch von Beckmanns Apparat eine konzentrierte Seifenlösung bei derselben Temperatur siedete wie reines Wasser. Erhitzten sie nicht unmittelbar mit der Flamme, sondern mittels eines Paraffinbades von 125°, so trat Sieden ein bei einer Temperatur, die um 0·191° niedriger war als die Siedetemperatur reinen Wassers.

Durch diese Beobachtungen kamen sie zu dem Resultat, dass man es hier nicht mit einer einfachen Siedeerscheinung zu tun hätte, und nannten also das Sieden einer Seifenlösung „Pseudosieden".

Sodann haben sie, auf die Siedemethode verzichtend, die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Seifenlösungen bei 25° bestimmt und gefunden, dass alle diese Lösungen gute Leiter für den elektrischen Strom sind, woraus sie mit Recht abgeleitet haben, dass diese Seifenlösungen nicht zu den Kolloiden gerechnet werden können. Die Bedeutung der Verdünnung haben sie aber, meines Bedünkens, übersehen. Die grösste in den Tabellen angegebene Konzentration beträgt $^1/_4$ g-Mol. pro Liter

[1]) Verslag koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, 30. Juni 1900 S. 112.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1747 (1894); **28**, 2566 (1895); **29**, 1328 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 552 (1898).

bei Natriumoleat, und bei Kaliumstearat ist die grösste Konzentration $^1/_{64}$ und bei Kaliumpalmitat $^1/_{16}$ g-Mol. pro Liter.

Grössere Konzentrationen konnten bei 25° nicht untersucht werden, weil dann Gelatinierung eintrat. Sie teilen zwar mit, sich überzeugt zu haben, dass Seifenlösungen konzentrierter als $^1/_4$ g-Mol. pro Liter bei Temperaturen, wobei sie flüssig sind, gute Leiter für den elektrischen Strom sind, aber wie gross jene Konzentrationen waren, wird nicht erwähnt.

Auch ist von Kahlenberg und Schreiner die Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten Natriumoleatlösungen bestimmt worden. Die grösste Konzentration war $^1/_8$ g-Mol. pro Liter. Die Ergebnisse, zu welchen sie gelangten, deuten darauf hin, dass die untersuchten Lösungen Doppelmoleküle enthielten.

In einer folgenden Abhandlung: „Über das Sieden wässriger kolloidaler Salzlösungen“[1]), in welcher Krafft über die Untersuchungen von Kahlenberg und Schreiner weiter nichts sagt, als dass es „höchst unzweckmässig ausgeführte Versuche“ wären, teilt er eine Reihe Siedepunktsbestimmungen mit von verschiedenen mehr oder weniger konzentrierten Seifenlösungen. Das allgemeine Resultat ist, dass konzentrierte Seifenlösungen denselben Siedepunkt haben wie reines Wasser. Zum Beweise, dass das Sieden der Seifenlösungen normal war, fügte er der siedenden Seifenlösung eine kleine Menge Kochsalz bei, wonach im allgemeinen eine normale Siedepunktserhöhung beobachtet wurde.

Da Krafft, um Anbrennen vorzubeugen, genötigt war, in sein Siedegefäss statt einer 5 cm hohen Schicht Granat grosse Glasperlen zur Höhe von nur 12—15 mm einzubringen, muss das siedende Wasser merkbar überhitzt gewesen sein. Um diesen Fehler zu beseitigen, habe ich mit meinem neulich beschriebenen Siedeapparat[2]) einige Siedepunktsbestimmungen von Natriumpalmitat vorgenommen. — Überhitzung sowie Anbrennen ist bei diesem Apparat ganz ausgeschlossen.

Das Natriumpalmitat, das ich benutzte, wurde nach der Methode von Krafft aus sehr reiner Palmitinsäure gemacht. Die bekommene Seife enthielt 8·26% *Na*, während sie theoretisch 8·27% *Na* enthalten soll.

Es liess sich erwarten, dass bei der neuen Siedemethode die Seifenlösung furchtbar schäumen würde. Auf verschiedene Weisen habe ich versucht, dieses Schäumen einzuschränken, damit der Schaum das Siedegefäss nicht verliess; ich habe aber kein Mittel finden können, diesem Übel vorzubeugen, so dass ich am Ende dem Schaum freien Lauf liess.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1584 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **39**, 385 (1902).

Nachdem die Maximumtemperatur abgelesen worden war, wurden einige Kubikcentimeter aus dem Siedegefäss pipettiert und abgewogen. Die Konzentration dieser abgewogenen Lösung wurde bestimmt, indem ich sie mit einem Übermass von Schwefelsäure bekannter Stärke erwärmte, bis die Seife gänzlich zersetzt war, und die Palmitinsäure in geschmolzenem Zustande auf der Flüssigkeit schwamm. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurde die fest gewordene Palmitinsäure abfiltriert und der Überschuss von Schwefelsäure durch eine *KOH*-Lösung bekannter Stärke zurücktitriert.

Ich fand jedoch, dass das Schäumen der Seifenlösung auch bei dieser Versuchsweise eine grosse Schwierigkeit darbot, besonders bei konzentrierten Seifenlösungen, weil bei diesen das Schäumen so stark ist, dass der Dampf äusserst langsam durch die Lösung gehen muss, wenn man noch Lösung in dem Siedegefäss übrig behalten will. Ich war deshalb genötigt, den Dampf äusserst langsam hindurchzuführen, besonders bei den mehr konzentrierten Lösungen. Das Resultat ist demzufolge weniger genau, als ich es wünschte.

Ich fand auf diese Weise folgendes:

Natriumpalmitat.

| Konzentration in g-Mol pro 1000 g $H_2O$ | Siedepunktserhöhung | Molekulare Siedepunktserhöhung | |
|---|---|---|---|
| 0·0282 | 0·024 | 8·6 | |
| 0·1128 | 0·045 | 4·0 | norm. 5·2 |
| 0·2941 | 0·050 | 1·7 | |
| 0·5721 | 0·060 | 1·0 | |

Wir ersehen hieraus, dass die molekulare Siedepunktserhöhung bei zunehmender Konzentration fortwährend fällt.

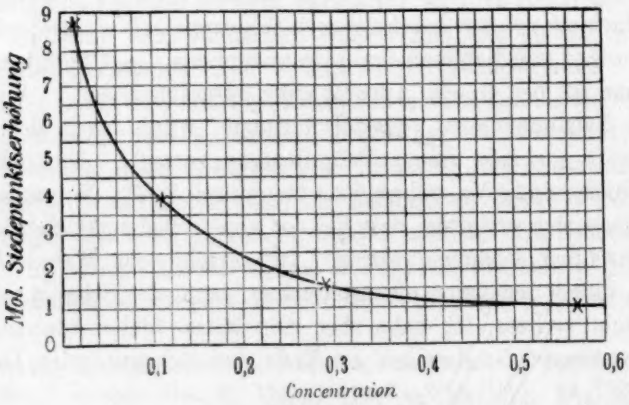



Fig. 1.

Umstehende graphische Darstellung (Fig. 1) zeigt, dass die Kurve der molekularen Siedepunktserhöhung sich der Konzentrationsachse nähert.

Um genau zu bestimmen, wo diese Kurve praktisch der Konzentrationsachse begegnet, hätte ich die Siedepunkte noch konzentrierterer Lösungen untersuchen müssen, aber auf die soeben beschriebene Weise bietet dieses, wegen des starken Schäumens, solche Schwierigkeiten dar, dass ich hierauf verzichten musste.

Um dennoch das Verhalten noch konzentrierterer Seifenlösungen zu ermitteln, habe ich die Dampfspannungsmethode angewendet; dazu wurde die eine Kugel eines Öltensimeters von Bremer mit Natriumpalmitat und Wasser beschickt und die andere mit reinem Wasser. Nachdem das Tensimeter mit der automatischen Quecksilberluftpumpe luftleer gepumpt worden war, wurde es zugeschmolzen und darauf mit einer gläsernen Schale versehen in ein Wasserbad eingesenkt, dessen Temperatur auf 80° konstant gehalten wurde. In dieser Weise wurde die Dampfspannungserniedrigung drei verschiedener Konzentrationen bestimmt.

Das Resultat war folgendes:

Natriumpalmitat.

| Konzentration in g-Mol pro 1000 g $H_2O$ | Dampfspannungserniedrigung in mm $Hg$ von 0° |
|---|---|
| 1·00 | 0·0 |
| 0·75 | 0·5 |
| 0·50 | 1·3 |

Während also die Seifenlösung von der Konzentration 1 g-Molekül vollkommen dieselbe Dampfspannung zu haben schien wie reines Wasser, nahm die Dampfspannungserniedrigung bei Verminderung der Konzentration zu. Es leuchtet ein, dass die Dampfspannungserniedrigung bei stätiger Verminderung der Konzentration ein Maximum erreichen wird, um darauf wieder bis Null zu fallen.

Wir haben hier jetzt Data genug, um anzugeben, wie der ganze Verlauf der molekularen Siedepunktserhöhung etwa sein wird.

Die Kurve, welche diesen Verlauf darstellt, wird ungefähr nebenstehende Form haben (Figur 2).

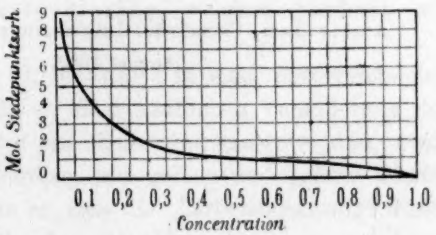


Fig. 2.

Was nun die Erklärung dieses Verlaufes anbelangt, so muss man dieselbe, meiner Ansicht nach, in dem starken Rückgang der hydrolytischen Dissociation der Seife bei Zunahme der Konzentration suchen.

Bei der Konzentration 1 g-Mol. ist die hydrolytische Dissociation praktisch Null, was auch hervorgeht aus der äusserst geringen alkalischen Reaktion dieser konzentrierten Seifenlösung. Bei dieser Konzentration haben wir also nur das normale Salz in Lösung, das weder eine Siedepunktserhöhung, noch eine Dampfspannungserniedrigung hervorzurufen scheint.

**Zusammenfassung der Resultate.**

Durch Kombination der Siede- und Dampfspannungsmethode ist gezeigt worden, dass Natriumpalmitatlösungen unterhalb der Konzentration 1 g-Mol. pro 1000 g $H_2O$ eine Siedepunktserhöhung und Dampfspannungserniedrigung verursachen, welche von der Konzentration 0 ab ein Maximum erreichen muss, um nachher bei $\pm$ der Konzentration 1 g-Mol. wieder 0 zu werden.

Dieser Verlauf, welcher bisher nicht genau beobachtet worden war, erklärt sich aus dem Eintreten und wieder Verschwinden der hydrolytischen Dissociation.

Da eine konzentrierte Natriumpalmitatlösung einen Siedepunkt und eine Dampfspannung besitzt wie reines Wasser, ist man berechtigt, mit Krafft zu behaupten, dass diese konzentrierte Lösung kolloidal ist.

Kahlenberg und Schreiner fanden, dass verdünnte sowohl wie konzentrierte Seifenlösungen den elektrischen Strom gut leiten. Dass verdünnte Seifenlösungen dies tun müssen, ist klar aus dem Vorhergehenden. Konzentrierte Seifenlösungen hingegen werden höchstwahrscheinlich schlechte Leiter der Elektrizität sein. Das Konstatieren dieser Tatsache wird aber sehr schwer sein, da für diesen Zweck eine sehr grosse Reinheit des Materials gefordert wird.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität,
August 1903.

# Über das farbenempfindliche Chlorsilber.

Von

**Emil Baur.**

(Mit 1 Figur im Text.)

## 1. Einleitung.

Wenn man eine kolloide Silberlösung mit einer zur gänzlichen Überführung in Chlorsilber unzureichenden Menge Chlorwasser versetzt, so erhält man eine kolloide Lösung eines Gemisches von Chlorsilber und Halbchlorsilber, die eine mehr oder weniger purpurbraune Farbe besitzt. Löst man in demselben eine genügende Menge Gelatine auf und giesst die entstandene überaus feinkörnige Emulsion auf Glasplatten aus und lässt trocknen, so erhält man Platten, auf denen sich das Spektrum der Sonne oder Bogenlampe in den natürlichen Farben abbildet, wenn sie demselben etwa eine Stunde ausgesetzt werden.

Dass dergleichen farbenempfindliche Gemische von Chlorsilber und Halbchlorsilber durch die reduzierende Wirkung des weissen Lichts auf Chlorsilber entstehen, ist seit langem bekannt und von Ed. Becquerel, Poitevin und Zenker des nähern dargetan worden[1]). Weiter hat dann Carey Lea[2]) gezeigt, dass auch durch Wirkung chemischer Reduktionsmittel auf Chlorsilber, unter anderm auch durch Silber selbst, rote bis purpurbraune Gemische von Chlorsilber und Halbchlorsilber entstehen, welche die Farben des Spektrums photographisch annehmen. Er nannte diese Gemische Photochloride, welchen Ausdruck wir auch gebrauchen wollen.

Im Jahre 1895 zeigte dann O. Wiener[3]) in einer ausgezeichneten Arbeit, dass die Farbenwiedergabe in einer stofflichen Veränderung des Photochlorids besteht, dass es also ein blaues und ein rotes und, wenn auch etwas weniger deutlich sichtbar, ein gelbes und grünes Photochlorid gibt. Ausserdem erkannte er, dass die „Farbenanpassung" dieser Stoffe umkehrbar ist insofern, als das rote Photochlorid in das blaue

[1]) Vgl. Zenker, Lehrbuch der Photochromie. Neuausgabe Braunschweig 1900.
[2]) Americ. Journ. Soc. (3) **33**, 349.
[3]) Wied. Ann. **55**, 225.

und dann wieder in das rote u. s. f. verwandelt werden kann, wenn man es abwechselnd mit rotem und blauem Licht beleuchtet.

Beim chemischen Studium dieser ausnehmend interessanten Erscheinung wird die erste Frage die sein, zu entscheiden, zwischen welchen Grenzen man die Zusammensetzung des Photochlorids ändern kann, ohne die Farbenempfindlichkeit zu zerstören. Dies liess sich nun leicht entscheiden mit Hilfe der eingangs geschilderten synthetischen Photochlorid-Gelatineemulsionen. Die dabei gemachten Erfahrungen wollen wir im folgenden zunächst schildern.

Hierauf sollen einige Versuche angeführt werden zur Entscheidung der Frage, ob das Photochlorid homogen ist, also eine feste Lösung von $AgCl$ und $Ag_2Cl$ darstellt, oder ob es aus $AgCl$ und $Ag_2Cl$ nebeneinander besteht. Daran wird sich eine Erörterung der Ursache der Solarisation anschliessen. Zum Schluss soll versucht werden, eine Vorstellung zu gewinnen von der Art des chemischen Vorganges bei der Verwandlung der verschiedenfarbigen Photochloride ineinander.

## 2. Die Photochlorid-Gelatineplatten.

Kolloides Silber wurde nach der Vorschrift von Carey Lea[1]) durch Zusammengiessen von Silbernitrat- und Natriumcitratlösung ausgefällt und der von der überstehenden Flüssigkeit abgeheberte Schlamm auf einer Nutsche möglichst vollständig abtropfen gelassen. Alsdann wurde derselbe in eine Schale abgeklatscht, mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen dünnen Brei verrührt, hierauf durch portionenweisses Zugiessen von 96%igem Alkohol unter stetem Umrühren in feinpulveriger Form niedergeschlagen. In dieser Form lässt sich das kolloide Silber an der Pumpe absaugen und mit Alkohol auswaschen. Das völlig ausgewaschene und möglichst trockene Gel des Silbers wird dann in Wasser aufgenommen und die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen. Die so bereiteten, ca. 1%igen, brillant goldbraunen Silberlösungen enthalten nur sehr geringe Mengen von Elektrolyten. Nach Entfernung des Silbers ruft Ferrocyankalium nur eine leichte Bläuung in ihr hervor. — Der Gehalt der Silberlösungen wurde nach dem Ionisieren des Silbers mit Salpetersäure durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt.

Versetzt man die kolloide Silberlösung mit einer zu ihrer Überführung in Chlorsilber gerade hinreichenden Menge frisch bereiteten Chlorwassers, so erhält man eine purpur- bis rosenrote Lösung, die

[1]) Siehe Lottermoser, Über anorgan. Kolloide. Sammlung Ahrens 6, 198.

auch nach längerm Stehen im Dunkeln im offenen Gefäss nicht in weisses Chlorsilber übergeht. Denn die letzten Anteile Chlor werden von dem Photochlorid nur langsam aufgenommen, so dass jenes mittlerweile Zeit findet zu verdunsten oder mit dem Wasser zu reagieren. Auch erleidet man beim Einlaufen des Chlors aus der Bürette in die Silberlösungen Verluste, ausserdem enthielten die letztern von ihrer Bereitung her etwas Alkohol, der nun auch mit dem Chlor reagiert. Aus diesen Gründen genügt es nicht, eine titrierte Silberlösung mit titriertem Chlorwasser zusammenzugiessen, um die Zusammensetzung des entstandenen Photochlorids danach zu bemessen. Man muss dieses vielmehr analysieren. Dies geschah so, dass das nach einigem Stehen entweder von selbst oder nach Zusatz von etwas Salzsäure ausgeflockte Photochlorid abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, gewogen, durch Königswasser im Porzellantiegel in Chlorsilber verwandelt, geschmolzen und wieder gewogen wurde. Aus der Gewichtszunahme ergab sich dann die Zusammensetzung.

Bei der Herstellung der Gelatineplatten wurde nun so verfahren: 50 ccm etwa 1%iger Silberlösung wurde mit so viel Wasser versetzt, dass durch die nun zuzusetzende Menge Chlorwasser, die zu der Silberlösung aus einer Bürette in einem Zuge unter Umschütteln einfliessen gelassen wurde, das Gesamtvolumen auf 200 ccm anwuchs. Davon wurden 20 ccm zur Analyse abgezogen und in den Rest 10 g harte Gelatine (Winterthur) gegossen, die man vorher in Wasser hatte quellen lassen und geschmolzen hatte. Die so erhaltenen Gelatineemulsionen goss man so dick wie möglich auf Glasplatten aus, die vorher wagerecht ausgerichtet worden waren, und liess nun die Emulsionen in der Dunkelkammer trocknen.

In der folgenden Tabelle sind nun aufgeführt: die chemische Zusammensetzung der hergestellten Gelatineplatten, die Farbe der flüssigen Emulsionen in der Durchsicht, die Farbe der trockenen Platten in der Durchsicht und Draufsicht und der Erfolg einer durchschnittlich einstündigen Belichtung mit dem Spektrum der Sonne. Zu diesen photographischen Aufnahmen kam ein Heliostat zur Verwendung, ein Spektroskop mit einfachem Prisma und etwas weit geöffnetem Spalt und eine photographische Kamera an Stelle des Fernrohrs des Spektroskops. Die Breite des sichtbaren Spektrums auf der Mattscheibe betrug 1·5 cm.

Zu der Tabelle sind einige Bemerkungen zu machen: Nr. 23 ist durch Mischung von Nr. 12 mit Nr. 16 hergestellt, in solchem Verhältnis, dass die durchschnittliche Zusammensetzung gerade auf $Ag_2Cl$

| Plattennummer | Zusammensetzung des Photochlorids Mol-% Chlor | Farbe der (verdünnten) flüssigen Emulsion in der Durchsicht | Farbe der Platte in der Durchsicht | Farbe der Platte in der Draufsicht | Farbige Abbildung des Sonnenspektrums |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 34·6 | absinthfarben | feuergelb | olivengrün | keine |
| 23 | 50·0 | absinthfarben | feuergelb | olivengrün | |
| 21 | 57·5 | gelb | sienafarbig | rehbraun | farbenrichtige, im Rot etwas schwache Abbildung. |
| 15 | 58·9 | gelb | sienafarbig | rehbraun | |
| 17 | 69·4 | gelbrot | feuerrot | schokoladebraun | |
| 13 | 75·1 | purpurrot | rotviolett | schokoladebraun | gute, namentlich im Gelb wohl ausgeprägte Abbildung. |
| 14 | 77·1 | purpurrot | violett | rotbraun | |
| 18 | 77·8 | purpurrot | violett | rotbraun | |
| 19 | 82·0 | purpurrot | purpurrot | rotbraun | sehr gut. |
| 16 | 84·0 | rosenrot | purpurrot | rotbraun | |
| 24 | 84·0 | rosenrot | rosa | bläulich-rosa | |
| 20 | 87·2 | blaurot | blau | blaurot | nach $2^1/_2$ stündiger Exposition kommt Rot als dunkles Purpur, Gelb sehr hell, Blau sehr dunkel. In der Durchsicht betrachtet, sind die Farben genau richtig. |
| 22 | ca. 95·0 | weisslich-rosa | rosa | bläulich-rosa | Rot macht sich besser sichtbar, wenn die Platte von der Exposition unter einem blauen Kobaltglas belichtet wird, bis sie violett ist. |
| 25 | 98·0 | lila | lila | weisslich-lila | sehr gut; auch im Grün. |
| 26 | 99·0 | weisslich-rosa | rosa | weisslich-rosa | |

stimmt. Nr. 24 ist Nr. 16, fünfmal verdünnt. Nr. 22 ist ebenfalls eine dünne Platte, da bei ihrer Herstellung ein Teil des Photochlorids vorzeitig ausflockte. Durch diesen Umstand wurde die Analyse vereitelt, so dass der angegebene Gehalt aus dem Charakter der Platte und dem zu ihrer Herstellung verwendeten Chlormass geschätzt ist. Nr. 25 und Nr. 26 sind durch Zusatz von 2, bez. 1 Molprozent kolloiden Silbers zu einer frisch bereiteten Milch von Chlorsilber hergestellt. Das Chlorsilber zu Nr. 25 entstand durch Zusammengiessen von Silbernitrat und Chlorkalium, während bei Nr. 26 statt dessen Salzsäure zur Verwendung kam. Abgesehen von 24, 22, 25, 26 waren die Platten so dick gegossen, dass nach ca. einstündiger Exposition das Bild auf der Rückseite der Platte noch nicht zu sehen war. Bei längerer Exposition dringt die Wirkung aber bis zur Rückseite durch; dann kann das Bild des Spektrums auf der Platte auch in der Durchsicht betrachtet werden und sieht gerade dann sehr naturgetreu aus, ähnlich wie ein Regenbogen. Es scheint, dass der mittlere Teil des Spektrums, gelb und grün, auf diesen Platten deutlicher gesehen wird, als es den frühern Beobachtern gelungen ist.

Chemisch verhalten sich die Platten folgendermassen: In verdünnter Salpetersäure werden alle Platten (versucht mit 21, 22, 23, 17, 16)

innerhalb einiger Minuten rosenrot. Dies entspricht einer Auflösung von Silber, bis nur noch wenig (ca. 1%) Halbchlorsilber vorhanden ist, wie eben aus der Farbe geschlossen werden kann. Dieses letzte Prozent Halbchlorsilber wird von Salpetersäure, auch von konzentrierter, nur äusserst langsam angegriffen[1]). Dies stimmt mit der Erfahrung überein, dass das latente Bild von Salpetersäure nicht zerstört wird. Der Fall liegt ähnlich, wie bei der Auflösung des Silbers aus seinen Legierungen mit Gold durch Salpetersäure; auch hier werden die letzten Reste des Silbers nur sehr schwer herausgelöst. Wir kommen auf diese Analogie noch einmal zurück.

Im alkalischen Pyrogallolentwickler werden alle Platten entwickelt (versucht mit 21, 22, 23, 17, 16), indem im Verlauf von etwa 10 Minuten alles Chlorsilber und Halbchlorsilber in Silber verwandelt wird, wobei die Platten grünlich- oder bräunlichschwarz bis schwarz werden. Wenn man sie jetzt in verdünnter Salpetersäure badet, so wird das Silber ziemlich augenblicklich gelöst, und es hinterbleibt die glasklare Gelatine (gelb gefärbt durch die Wirkung der Salpetersäure)[2]). —

Die Antwort auf die eingangs gestellte Frage bezüglich der Farbenempfindlichkeit der Photochloride lautet nun dahin, dass alle Mischungen von Chlorsilber und Halbchlorsilber das Spektrum in seinen richtigen Farben wiedergeben.

### 3. Die chemische Natur des Photochlorids.

R. Luther ist bekanntlich in seiner grundlegenden Untersuchung: „Studien über umkehrbare photochemische Prozesse“[3]), zu der Überzeugung gekommen, dass das Halbchlorsilber mit dem Chlorsilber keine homogenen Mischungen bildet. Er leitete dies aus dem Potential der Mischungen beider ab. Doch darf man sagen, dass die von ihm gemessenen Potentiale von $AgCl|Ag_2Cl$ nicht genau genug sind, um darüber endgültig zu entscheiden. Wir haben versucht, an ausgefällten Photochloriden verschiedener Zusammensetzung Potentiale zu messen, und sind auf dieselben Schwierigkeiten gestossen wie Luther, so dass wir seine Resultate noch nicht übertreffen konnten.

Dass Luther bei Anwendung seiner zweiten Methode, welche da-

---

[1]) Der Einwand von Vogel dass das latente Bild nicht aus Subhaloid bestehen könne, da das reine Subhaloid von Salpetersäure gelöst werde, ist danach nicht stichhaltig. Vergl. Vogel, Photogr. Mittlgn. **36**, 344.

[2]) Widerspricht einem nicht ganz klaren Versuche von Emszt: vergl. Zeitschrift f. anorgan. Chemie **28**, 351.

[3]) Diese Zeitschr. **30**, 652 ff. (1899).

rin bestand, im Licht geschwärztes Chlorsilber mit Bleichlösungen bekannten Potentials zu behandeln, keine Andeutungen von Potentialunterschieden bei verschieden zusammengesetzten $AgCl|Ag_2Cl$-Gemischen auffand, kann nicht Wunder nehmen, denn die verschiedenen im Licht entstandenen Gemische konnten sich quantitativ nur wenig unterscheiden, da auch die am weitesten reduzierten doch wohl nur wenige Prozente Halbchlorsilber enthielten. Anderseits unterschieden sich die beiden Bleichlösungen, zwischen deren Potentialen das des im Licht geschwärzten Chlorsilbers lag, in ihrem Oxydationsvermögen um den bedeutenden Betrag von 0·1 Volt.

Wer aber mit den synthetisch hergestellten Photochloriden umgeht, wird sofort den Eindruck homogener Stoffe gewinnen und vermuten, dass hier feste Lösungen vorliegen. Dieses Gefühl hatte auch Carey Lea, der dasselbe auf seine Weise in Worte fasste, indem er die Photochloride als Verbindungen nach veränderlichen Proportionen „nach Art der Farblacke" ansprach[1]) Man mag in diesem Sinn zunächst die die oben erwähnte und von Carey Lea[2]) ausführlich behandelte Tatsache erklären, dass die letzten Reste Halbchlorsilber in Chlorsilber bedeutend schwerer durch Salpetersäure oxydiert werden. Denn je verdünnter die feste Lösung an Halbchlorsilber wird, desto mehr rückt ihr Oxydationspotential nach der Chlorseite. Die oben erwähnte Analogie mit der Scheidung von Gold-Silberlegierungen wird dann vollkommen.

In der Auffassung, dass Chlorsilber und Halbchlorsilber ineinander löslich sind und zu einer homogenen Phase zusammentreten, wurden wir nun weiter dadurch bestärkt, dass wir bei Anwendung von Luthers Ausbleichmethnde auf unsere Photochloride Andeutungen einer Abhängigkeit ihrer Potentiale von der Zusammensetzung auffanden.

Es wurde eine Anzahl Photochloridlösungen hergestellt, deren Analyse die folgenden Zusammensetzungen ergab:

| Nummer | Mol-% Chlor | Farbe der Schicht auf den Objektgläsern |
|---|---|---|
| A. | 99·0 | hellrosa |
| B. | 98·0 | dunkelrosa |
| C. | 96·0 | purpurrot |
| D. | 89·2 | bis |
| E. | 88·1 | purpurbraun |
| F. | 75·5 | |
| G. | 66·0 | rehbraun |
| H. | 55·0 | |

[1]) Carey Lea, On red and purple chloride of silver: Americ. Journ. of Sc. (3) **33**, 350. [2]) Loc. cit.

*A*, *B* und *C* sind durch Versetzen einer Milch von Chlorsilber (erhalten durch Fällung von $AgNO_3$ mit $HCl$) mit der entsprechenden Menge kolloiden Silbers dargestellt. — Diese Photochloridlösungen wurden in Schalen gegossen, auf deren Boden Objektgläser gelegt waren, und nun abgewartet, bis die Suspensionen allmählich ausgeflockt und auf den Objektgläsern sich abgesetzt hatten. Bei *F*, *G* und *H* war dazu ein Zusatz von etwas Salzsäure nötig. Nach dem Abhebern der überstehenden Flüssigkeit und Trocknen kamen dann die Plättchen einzeln in kleine Glasschalen, wurden mit den Lutherschen Bleichflüssigkeiten bedeckt und in gut schliessende Exsikkatorgefässe eingesetzt. Diese stellte man darauf je vier Tage in Wasserdampfkästen. Es geschah dies, um die Zeit, welche zur Reaktion nötig ist, und die bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrern Wochen zählt, passend abzukürzen. Als Bleichlösungen verwandte man die folgenden:

| Gehalt pro Liter | Potentiale an platin. Platinblechen |
|---|---|
| $^1/_{10}\,CrO_4'' + {}^1/_{20}\,Cr''' + {}^1/_2\,Cl' + {}^1/_4\,H^{\cdot}$ | — 1·37 Volt |
| „ $+ {}^3/_{16}\,H^{\cdot}$ | — 1·33 „ |
| „ $+ {}^5/_{32}\,H^{\cdot}$ | — 1·30 „ |
| „ $+ {}^1/_8\,H^{\cdot}$ | — 1·25 „ |

Die beiden mittlern Lösungen waren durch Vermischen geeigneter Raumteile der beiden äussern dargestellt. Das Chromiion kam in Form von Kaliumchromalaun zur Verwendung. Im übrigen waren die Lösungen nach Luthers Angaben[1]) hergestellt. Auffallenderweise fanden sich die Potentiale an platinierten Platinblechen um 0·1 Volt tiefer, als sie Luther angibt.

Das Ergebnis der Bleichproben war nun das folgende: Die Lösungen vom Potential 1·37 und 1·33 bleichen alle Plättchen. Die Lösung vom Potential 1·30 lässt *A* und *B* unverändert, während *C* und *D* die Farbe von *B* annehmen. In der Lösung vom Potential 1·25 nehmen *B* sowohl wie *G* die Farbe von *D* oder *E* an. Es sieht also so aus, als ob *B* „entwickelt" und *G* so weit oxydiert wäre, dass es auf die Zusammensetzung von *D* oder *E* herauskäme. Doch sind diese Aussagen bei der leichten Veränderlichkeit der Photochloridfärbungen in sauren Flüssigkeiten nicht sehr überzeugend. Etwas mehr Gewicht wird man auf das Verhalten der Plättchen gegen das Potential 1·30 legen dürfen. Hier lässt sich nur einwenden, dass bei weiter fortgesetzter Einwirkung vielleicht doch noch völlige Bleichung eingetreten wäre.

Ich hatte nicht den Eindruck, dass eine weitere Bearbeitung des

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 654 (1899).

Gegenstandes auf diesem Wege sichere Aufklärung bringen würde. Ich versuchte es daher noch mit einer andern Methode. Man konnte annehmen, dass die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Photochloride einen Einblick in das Vorhandensein einer homogenen Mischungsreihe gestattete. Da wir es zwar mit amorphen Stoffen zu tun haben, so kommt dem Schmelzpunkt nicht die Bedeutung eines Unstetigkeitspunktes zu, auf den die Theorie der Erstarrungspunkte der Mischkristalle von Bakhuis-Roozeboom[1]) Anwendung finden könnte, sondern es ist — wenn nicht etwa ein Grund vorliegt, den Schmelzpunkt als den Umwandlungspunkt zweier amorpher Modifikationen ineinander zu betrachten — der Schmelzpunkt nur diejenige Temperatur, bei der die Substanz aus dem fadenziehenden in den tropfbaren Zustand übergeht, wo die Zähigkeit also so klein wird, dass die Substanz ihrer Oberflächenspannung schnell folgen kann. Für die vorliegende Frage war aber die Bedeutung des Schmelzpunkes zunächst gleichgültig, denn es sollte nur gelingen, irgend eine Eigenschaft der Photochloride als kontinuierliche Funktion ihrer Zusammensetzung darzustellen.

Die Ausführung der Schmelzpunktsbestimmungen hat indes dieses Ziel nicht in dem wünschenswerten Mass erreichen lassen. Die Substanzen schmelzen zwischen 450 und 460°. Ziehe ich die Mittel aus einer grössern Reihe mir vorliegender Einzelbestimmungen, so findet sich, dass die chlorsilberreichen Photochloride (und Chlorsilber selbst) näher bei 450° schmelzen, die halbchlorsilberreichen dagegen näher an 460°, während die von mittlerer Zusammensetzung (bei ca. 75 Molprozenten Chlor) merklich über 460° schmelzen. Doch will ich darauf kein Gewicht legen, da man bei der Ablesung der Temperatur des Schmelzens zu grossen Zufälligkeiten unterworfen ist. Die Ausführung der Bestimmungen geschah einfach so, dass ein Haarröhrchen, welches die Substanz aufnahm, mit einem Draht an der Lötstelle eines Thermoelements befestigt wurde, beides in eine Glasröhre geschoben und diese, bedeckt mit Tonschienen, in einem kleinen Verbrennungsofeu langsam erhitzt wurde. Abgelesen wurde die Temperatur, bei der nach stattgefundenem Sintern ein Meniskus im Haarröhrchen auftrat.

Doch stützen immerhin die beim Schmelzen zur Beobachtung gelangenden qualitativen Erscheinungen die Auffassung der Photochloride als fester Lösungen. Es sind nämlich sämtliche Schmelzen vollkommen klar; in der Hitze dunkelgelb, werden sie beim Abkühlen grün und sind erkaltet grau, in dünner Schicht durchsichtig. Die Schmelzen

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 385 (1899).

zeigen im übrigen die mechanischen Eigenschaften des Hornsilbers. Vielleicht würde sich die Bestimmung der Refraktion der Schmelzen zur Erkennung ihres homogenen Charakters eignen.

Alles zusammengenommen, halte ich es für äusserst wahrscheinlich, dass die Photochloride eine ununterbrochene homogene Mischungsreihe bilden. Der endgültige Beweis dieser Mutmassung hängt davon ab, ob wir im stande sein werden, die umkehrbaren Potentiale der Photochloride mit der für diesen Zweck nötigen sehr hohen Genauigkeit zu messen.

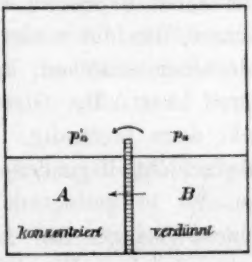
### 4. Zur Theorie der Solarisation.

Wenn, wie im vorigen Abschnitt wahrscheinlich wurde, die Photochloride homogen sind, dann stellen sie in Bezug auf Chlor Phasen variabler Zusammensetzung vor[1]). Also nimmt darin das thermodynamische Potential des letztern um so höhere Werte an, je mehr Chlor ein gegebenes Photochlorid seiner Elementarzusammensetzung nach enthält. Eine mit dem Photochlorid im Gleichgewicht befindliche Gasphase wird daher einen um so höhern Chlorpartialdruck aufweisen, je mehr das Photochlorid in seiner Zusammensetzung dem Chlorsilber sich nähert. Dies gilt ganz allgemein.

Unterwirft man speziell die Photochloridphase dem Massenwirkungsgesetz, so gilt:

$$C_{Ag_2Cl} \cdot C_{Cl} = K \cdot C^2_{AgCl}.$$

Nehmen wir das Chlorsilber in grossem Überschuss, so wird die rechte Seite der Gleichung konstant, und es folgt wieder, dass die Konzentration des Chlors um so grösser sein muss, je kleiner die des Halbchlorsilbers wird. Unter Zuhilfenahme des Verteilungssatzes folgt dann ein wachsender Chlorpartialdruck in der Gasphase.




Betrachtet man noch ganz besonders verdünnte Lösungen, so ergibt sich aus den Gesetzen des osmotischen Druckes wieder das gleiche Resultat. Es seien in nebenstehender Figur $A$ und $B$ zwei Photochloride, von denen $A$ mehr $Ag_2Cl$ enthält als $B$. $A$ sei von $B$ durch eine für $AgCl$ durchlässige, für $Ag_2Cl$ undurchlässige Wand getrennt. Darüber befinde sich ein abgeschlossener gemeinsamer Dampfraum. Dann kann

[1]) Dies wäre freilich nicht mehr der Fall, wenn die Photochloride kolloide feste Lösungen wären, nach Art des Goldrubinglases — eine Möglichkeit, die, wie mir Herr Ostwald bemerkte, eventuell zu diskutieren wäre.

der Konzentrationsausgleich sowohl dadurch zu stande kommen, dass Chlorsilber durch die Wand hindurch zu der konzentriertern Lösung übertritt, oder dadurch, dass Chlor aus $B$ verdampft und nach $A$ hinüberdestilliert. Es muss demnach der Dampfdruck $p_{Cl}$ über der verdünntern Lösung grösser sein als der andere $p_{Cl}'$ unter der konzentriertern.

Die Grösse der beiden Dampfdrucke ist nun abhängig von der Lichtstärke, die im System herrscht. Ihr Verhältnis aber $\frac{p_{Cl}}{p_{Cl}'}$, ist davon unabhängig für einen gegebenen Konzentrationsunterschied zwischen $A$ und $B$. Denn durch die Beleuchtung wird der osmotische Druck nicht geändert. Ganz dasselbe folgt aus der Betrachtung des Reaktionsgleichgewichts: Die Konstante $K$ der obigen Gleichung ändert ihren Wert mit der Intensität der Bestrahlung; sie bleibt aber eine Konstante.

Welche Anwendung das Vorstehende auf den Vorgang bei der Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber findet, ist jetzt leicht ersichtlich. Der Gleichgewichtsdruck im Licht ist nicht nur abhängig von der Lichtstärke, sondern auch von der Zusammensetzung des entstandenen Photochlorids. Er ist für dieselbe Lichtstärke um so grösser, je näher jenes dem reinen Chlorsilber kommt. Vielleicht ist es eben die Nichtbeachtung dieses Umstandes, die Luther verhindert hat, ein einfaches Gesetz zwischen Lichtstärke und Chlordruck beim System $AgCl \mid Ag_2Cl$ zu finden.

Hier möchte ich jedoch darauf nicht näher eingehen, sondern zu zeigen versuchen, wie die Solarisationsphänomene damit in Zusammenhang gebracht werden können. Haben wir eine Chlorsilberemulsionsplatte, welche, wie gewöhnlich in der photographischen Kamera, offen dem Licht exponiert wird, so wird bei fortgesetzter Einwirkung des Lichtes, das die vorderste Chlorsilberschicht trifft, immer mehr Halbchlorsilber entstehen, da ja das herausdissociierte Chlor hinwegdiffundieren kann. Der Gleichgewichtsdruck für die bestehende Lichtstärke sinkt dann beständig. In einer zweiten, hinter der vordersten Chlorsilberschicht liegenden Schicht findet ebenfalls Chlorabspaltung statt, zunächst in geringerm Masse, weil die Lichtstärke in der Tiefe der Schicht geringer ist. Aber die Chlorabspaltung kommt eher zum Stillstand, da dem Wegdiffundieren des Chlors in der Kollodion- oder Gelatineschicht ein grösserer Widerstand entgegensteht. Namentlich fällt die Konvektion fort. So kann es kommen, dass schliesslich in der vordern, stark reduzierten Schicht trotz der grössern Lichtstärke ein geringerer Chlordissociationsdruck herrscht, als in der weniger ange-

griffenen dahinter liegenden Schicht. Nun greift offenbar eine Destillation des Chlors von den dahinter liegenden Schichten nach den vordern Platz, welche auch nach Schluss der Exposition noch fortdauern kann. Dieser Vorgang bringt ein Zurückgehen des Lichteindrucks gerade an den am stärksten beleuchteten Stellen hervor. Empfangen, wie dies bei photographischen Bildern gemeinhin der Fall ist, die einzelnen Orte der Platte verschieden viel Licht, so kommt dieser Destillationsprozess natürlich auch zwischen verschieden beleuchteten Chlorsilberkörnern der nämlichen Schicht zur Entwicklung, so weit die räumliche Entfernung dies wirksam gestattet. Der Effekt des Vorganges ist offenbar der, dass das Bild flau wird, indem die stärker belichteten Partien einen verhältnismässig geringern Eindruck davontragen als die schwächer belichteten. Den richtig proportionierten Eindruck haben aber die tiefern Schichten der Platte, und wenn wir dieselbe jetzt mit einem sehr langsam arbeitenden Entwickler entwickeln, so erhalten wir doch ein richtiges Bild, weil bei der langsamen Entwicklung die tiefern Schichten so zu sagen die Majorität bei der Bildgestaltung ausmachen.

Ob die vorgetragene Ansicht über die Entstehung der Solarisation auch für jene schweren Fälle ausreicht, in denen bei der Entwicklung ein wirkliches Positiv entsteht, das in den zu sehr beleuchteten Teilen sogar glasig ist, scheint zweifelhaft. Hier ist dann vielleicht doch noch die von Luther[1]) geltend gemachte Gerbung der Gelatine zur Erklärung hinzuzuziehen.

### 5. Zur Theorie der Farbenanpassung.

Nach O. Wiener[2]) ist eine Farbenanpassung immer dann möglich, wenn ein lichtempfindlicher Stoff bei der Einwirkung des Lichtes eine Anzahl verschiedener und verschieden gefärbter Zerfallsprodukte liefert, die ihrerseits ebenfalls lichtempfindlich sind. Dann wird bei Beleuchtung mit homogenem Licht schliesslich dasjenige der Zerfallsprodukte übrig bleiben, welches das auffallende Licht am besten reflektiert. Denn dieses ist nach Wiener das beständigste.

Welcher Art nun diese höhere Beständigkeit ist, bedarf einiger Erläuterung.

Es sind zwei Fälle zu überlegen. Entweder haben die Systeme:

$$2\,AgCl \rightarrow Ag_2Cl_{\text{rot}} + Cl,$$
$$2\,AgCl \rightarrow Ag_2Cl_{\text{blau}} + Cl$$

[1]) Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Sechs Vorträge. Knapp 1899.
[2]) Zitierte Abhandlung: Wied. Ann. **55, 257.**

im einfarbigen, z. B. roten, Licht verschiedene Dissociationsdrucke, oder den gleichen.

Sind die Drucke verschieden, so stehen die Stoffe $AgCl$, $Ag_2Cl_{rot}$, $Ag_2Cl_{blau}$ zu einander in einem Verhältnis wie drei verschiedene Hydrate eines Salzes. Damit die Bedingung erfüllt sei, dass $Ag_2Cl_{rot}$ im roten Licht gegen $Ag_2Cl_{blau}$ das beständigere ist, muss der Dissociationsdruck über $AgCl$, $Ag_2Cl_{rot}$ grösser sein als über $AgCl$, $Ag_2Cl_{blau}$. Denn nur dann kommt das blaue Halbchlorsilber zum Verschwinden, wie der im folgenden Schema dargestellte Destillationsprozess zeigt:

$$2\,AgCl \rightarrow Ag_2Cl_{rot} + Cl$$
$$\downarrow$$
$$2\,AgCl \leftarrow Ag_2Cl_{blau} + Cl.$$

Es fände also ein Ausbleichen des blauen Halbchlorsilbers im roten Lichte statt. Damit nun im blauen Licht der umgekehrte Vorgang eintrete, müsste dort der Dissociationsdruck des Chlors über:

$$AgCl,\ Ag_2Cl_{blau} > AgCl,\ Ag_2Cl_{rot}$$

sein. Und so fort für die übrigen Farben.

Warum aber das alles so zusammentrifft, sieht man bei dieser Auffassung gar nicht ein. Es wäre eben ein merkwürdiger Zufall, dem keinerlei allgemeinere Bedeutung zukäme. Daher ist diese Auffassung wenig zusagend.

Nehmen wir dagegen an, dass der Dissociationsdruck über den verschiedenen Halbchlorsilbern derselbe ist, so folgt, dass diese Stoffe thermodynamisch identisch sind, so wie Rechts- und Linksweinsäure. Der rote, der blaue und der gelbe Stoff haben dann zunächst dieselbe Wahrscheinlichkeit des Entstehens, wenn etwa das Chlorsilber durch chemische Mittel reduziert oder ein Photochlorid synthetisch dargestellt wird. Wir haben jetzt anzunehmen, dass die verschiedenfarbigen Halbchlorsilber sich ineinander umwandeln können:

$$Ag_2Cl_{rot} \rightleftarrows Ag_2Cl_{blau} \rightleftarrows Ag_2Cl_{gelb} \text{ u. s. f.},$$

und Gleichgewicht zwischen ihnen besteht, wenn ihre Konzentrationen in ihrer Lösung in Chlorsilber gleich sind, ebenso wie wir dies von den optischen Antipoden her wissen[1]). Ist das System unbeeinflusst, so wäre also: $C_{Ag_2Cl\ rot} = C_{Ag_2Cl\ blau} = C_{Ag_2Cl\ gelb} =$ u. s. f.

Die Farbenabbildung bedeutet jetzt eine Verschiebung des Gleichgewichts unter Arbeitsleistung des farbigen Lichtes nach der Seite der entsprechend gefärbten Modifikation. Der Vorgang wäre ähnlich dem der Umwand-

[1]) Vergl. dazu die Ausführung nebst Diagramm bei van't Hoff: Acht Vorlesungen über physikalische Chemie, S. 58. Vieweg 1902.

lung eines inaktiven Gemisches von Rechts- und Linksweinsäure in Rechts- oder Linksweinsäure allein.

Und wir finden hier den Anknüpfungspunkt an die gewiss glückliche Idee Wieners, dass der rote Stoff im roten Licht deswegen beständig sei, weil er das rote Licht zurückwirft oder durchlässt, leicht dadurch, dass wir uns das Gleichgewicht stationär denken. Wiewohl der Begriff des stationären Gleichgewichts an und für sich eigentlich widersprüchlich und vielleicht ungeheuerlich ist, so leistet er unserm Vorstellungsvermögen doch treffliche Dienste. So auch hier. Gleichgewichtsverschiebungen nach der stationären Auffassung kommen dadurch zu stande, dass die treibende Energie, hier das Licht, die Reaktionsgeschwindigkeit im einen Sinn gegen den umgekehrten vermehrt. Es bestehe also zunächst ein Gleichgewicht:

$$Ag_2Cl_{\text{rot}} \rightleftarrows Ag_2Cl_{\text{blau}},$$

und es werde nun rotes Licht zugelassen, welches eine Art photochemische Polarisation an dem System hervorbringt. Da kann offenbar nur die Geschwindigkeit:

$$Ag_2Cl_{\text{blau}} \rightarrow Ag_2Cl_{\text{rot}}$$

alteriert werden, weil das rote Licht vom roten Stoff gar nicht absorbiert wird und daher auf ihn auch keine photochemische Wirkung auszuüben vermag, wie ein allgemeiner und fast selbstverständlicher photochemischer Grundsatz aussagt. Wenn also überhaupt das rote Licht an dem betrachteten Gebilde eine Arbeit leisten (eine Polarisation hervorbringen kann), so vermag dieselbe nur darin zu bestehen, dass das rote Produkt die Oberhand gewinnt.

Natürlich folgt dasselbe Resultat aus dem Satz vom kleinsten Zwang: Die Veränderung eines reizbaren Gebildes erfolgt in dem Sinn, dass der Reiz kein Reiz mehr ist. Doch gibt dieser allgemeinste Satz keine Auskunft über den Verlauf der Änderung. Nach dem von uns zuerst erörterten und verworfenen Verlauf nimmt das Chlorsilber an der Umwandlung teil; nach dem zweiten hingegen nicht. Dieser zweite Verlauf befriedigt logisch mehr, weil aus ihr die Farbenanpassung mit Notwendigkeit folgt, wenn nur das Gebilde überhaupt photochemisch polarisierbar angenommen wird.

Es ist nicht ausgeschlossen, durch den Versuch zu entscheiden, welche der beiden Ansichten die richtige ist. Das experimentelle Verfahren läuft wieder darauf hinaus, Potentiale an den Photochloriden zu messen. Wir sind aber gegenwärtig nicht im stande, dies mit genügender Genauigkeit zu bewerkstelligen. So blieb denn auch ein Versuch, den ich zur Orientierung anstellte, ergebnislos, indem die Elektroden

durchaus falsche Potentiale anzeigten. Platinbleche wurden mit Photochloridgelatine überzogen, in Chlorkaliumlösung eingestellt und hinter den Landoltschen Strahlenfiltern[1]) belichtet. Abgesehen davon, dass die richtigen Potentiale sich nicht einstellen, wäre bei diesem Verfahren auch die Farbennachbildung zu schlecht. — Eine weitere Konsequenz der vorgetragenen Ansicht ist die, dass die Bilder des Spektrums auf den Photochloridplatten mit der Zeit im Dunkeln verschwinden und in den neutralen purpurbraunen Farbenton sich zurückverwandeln müssten, ähnlich wie eine Lösung von Links- oder Rechtsweinsäure allmählich in inaktive Weinsäure übergeht. An unsern Spektralaufnahmen ist bis jetzt, d. h. im Verlaufe eines halben Jahres, ein derartiger Rückgang noch nicht eingetreten, und eine Platte, die ohne Bindemittel bereitet und nur mit einer dünnen Zaponhaut überzogen worden war, liess auch nach zweitägigem Erhitzen auf 120° noch keinen recht merklichen Rückgang des auf ihr abgebildeten Bogenlampenspektrums erkennen. Die Rückumwandlung findet also jedenfalls nur überaus langsam statt.

**Zusammenfassung.**

Die Fähigkeit der Farbenanpassung kommt sämtlichen Gemischen von Chlorsilber und Halbchlorsilber zu.

Chlorsilber und Halbchorsilber bilden höchst wahrscheinlich homogene Mischungen.

Dieser Umstand führt zu einer Erklärung der Solarisation.

Die verschiedenfarbigen Modifikationen des Halbchlorsilbers verhalten sich wahrscheinlich wie optische Antipoden.

Bei der Ausführung der obigen Versuche hat mir Herr cand. chem. L. Günther dankenswerte Hilfe geleistet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872.

München, Technische Hochschule, Juli 1903.

# Erwiderung auf die „Antwort" des Herrn Helm.

Von

**A. Scheye.**

Durch die Antwort, welche Herr Helm auf meine Einwände gegen seine Ableitung des Intensitätsgesetzes erteilt hat, sind meine Bedenken durchaus nicht beseitigt worden.

Zunächst stelle ich fest, dass Herr Helm seine Ansichten in einem wesentlichen Punkte geändert hat. Während er in seiner Schrift über die Energetik sagt[1]): „So ist, wenn alle $\delta S' = 0$, ferner $\delta M_2' = \delta M_3' = \cdots = 0$, aber $\delta M_1' \gtrless 0$ ist, eine jede Änderung ausgeschlossen, falls $i_1' \leqslant I_1'$, daher umgekehrt $i_1' \gtrless I_1'$ die Bedingung für $\delta M_1' \gtrless 0$ ist," erklärt er nunmehr die Annahme $\delta S = 0$ für „im allgemeinen" unzulässig, er behauptet also, dass der Übergang einer Energieart von höherer zu niederer Intensität mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sei. Diese Behauptung kann nicht als allgemein gültig zugegeben werden, wie man bei der Betrachtung rein mechanischer Vorgänge erkennt. Sie würde z. B. zu der sonderbaren Auffassung führen, dass der Übergang kinetischer Energie von einem bewegten auf einen ruhenden Körper von gleicher Masse mittels des elastischen Stosses eine Vermehrung der Entropie zur Folge habe, während doch die ganze Veränderung nur in einem Austausch der Geschwindigkeiten der beiden Körper besteht. — Hierzu kommt, dass Herr Helm selbst den Satz nicht für erwiesen hält, dass nichtumkehrbare adiabatische Prozesse unter Vermehrung der Entropie verlaufen, wie aus verschiedenen Stellen seiner Schrift hervorgeht[2]).

Was das zweite von mir vorgebrachte Bedenken anlangt, so hat Herr Helm keinen Versuch gemacht, den Beweis dafür zu liefern, dass der Zuwachs der Eigenenergie eines Energie aufnehmenden Körpers stets in die Form: $dE = i\,dM$
gebracht werden könne, wenn man unter $i$ die Intensität des Energiespeichers für die betreffende Energieart versteht. Es ist mir auch

[1]) Helm, Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung, S. 276.

[2]) Vergl. insbesondere loc. cit. S. 125.

nicht erklärlich, wie Herr Helm seinen Ansatz für vereinbar mit der Hypothese von Wiedeburg halten kann. Wenn Energie einer bestimmten Art von einem Körper 1 auf einen andern Körper 2 übergeht, und dabei die Eigenenergie des zweiten Körpers um $dE$, seine Kapazität für die betreffende Energieart um $dM$ wächst, wenn ferner die Gleichung besteht: $dE = i\,dM$,
so ist durch die Zustandsänderung des Körpers 2 $dE$ und $dM$ und somit durch die Gleichung auch $i$ vollständig bestimmt; es steht also nicht mehr in unserm Belieben, ob wir unter $i$ die Intensität des Körpers 1 oder die davon verschiedene Übergangsintensität Wiedeburgs verstehen wollen. Nur dann lässt sich der Widerspruch beseitigen, wenn $M$ bei Wiedeburg eine andere Bedeutung hat als in dem Ansatz des Herrn Helm. Für eine solche Auffassung findet sich aber in der Schrift des Herrn Helm keine Andeutung; die für den Ansatz Wiedeburgs gegebenen Beispiele[1]) beweisen vielmehr das Gegenteil. Auch müssten, wenn die Grösse $M$ bei Wiedeburg nicht die Kapazität im gewöhnlichen Sinne bedeutet, die physikalischen Eigenschaften der neu eingeführten Funktion $M$ untersucht und insbesondere der Nachweis geführt werden, dass für sie das Erhaltungsgesetz gilt.

Auch bezüglich des elastischen Stosses kann ich mich den Ausführungen des Herrn Helm nicht anschliessen. Es trifft nicht zu, wenn Herr Helm behauptet, ich hätte anerkannt, dass während der Expansion gar nicht kinetische Energie fortschreitender Bewegung von dem einen Körper auf den andern übertragen werde. Zu Anfang der zweiten Phase des Stosses ist auf dem zweiten Körper noch kinetische Energie im Betrage $\frac{m u_2^2}{8}$ vorhanden, und dieser Betrag geht während der zweiten Phase auf den ersten Körper über. Die Tatsache, dass gleichzeitig Volumenergie im Betrage $\frac{m u_2^2}{4}$ sich in kinetische Energie zurückverwandelt, ändert daran nichts. Ich muss also meine Behauptung aufrecht erhalten, dass das Intensitätsgesetz einer präzisern Fassung bedarf, um auf den elastischen Stoss in seinen einzelnen Phasen anwendbar zu sein.

[1]) Loc. cit. S. 316.

# Referate.

**87. Über Polymorphie** von Rud. Wegscheider (Vortrag, gehalten in der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien). Der Inhalt des Vortrags ist bereits früher (**43**, 635) mitgeteilt worden. Hier seien nur einige, die Nomenklatur betreffende Vorschläge erwähnt, nämlich die, die Bezeichnungen „physikalische Isomerie" und „Allotropie" ganz aufzugeben. Dies wird damit begründet, dass zu physikalisch-isomeren sowohl polymorphe wie optisch-isomere Stoffe, also chemisch-identische und nicht identische Stoffe gerechnet werden. Anderseits hindert nichts daran, die Bezeichnung Allotropie aufzugeben, da die bei elementaren Stoffen vorkommenden Fälle nach den üblichen Unterscheidungsmitteln der Isomerie oder Polymorphie untergeordnet werden können. *W. Böttger.*

---

**88. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. I. Die Bildung des Natriumbikarbonats** von G. Bodländer und P. Breull (Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 381, 405. 1901). In diesem Aufsatze wird in sehr einleuchtender Weise für vorwiegend der chemischen Technik angehörende Leser dargelegt, wie sich der betrachtete Fall der Bildung von Natriumbikarbonat, nach dem Ammoniaksodaverfahren unter Anwendung von $MgO$ zur Zersetzung des $NH_4Cl$, also bei Gewinnung von Salzsäure, die durch das summarische Schema:

$$NaCl + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HCl$$

dargestellt wird, den speziell durch die physikalische Chemie begründeten Ansichten und Gesetzen unterordnet. Es ist damit gleichzeitig gezeigt worden, in welcher Weise die Beherrschung der physikalisch-chemischen Hilfsmittel für die Ausgestaltung von technischen Prozessen förderlich sein kann.

Die mitgeteilten Experimente betreffen 1. die Messung der bei dem Vorgange: $HCl + NaHCO_3 = NaCl + CO_2 + H_2O$ umgesetzten Wärmemenge (— 4020 Kal. für 1 g-Mol), 2. die Messung der freien Energie dieser Reaktion an einer Kombination: $Pt \mid H_2 + CO_2 \mid$ 0·12-norm. $HCl$ in gesättigter $NaCl$-Lösung | Lösung mit $NaCl$ und $NaHCO_3$ gesättigt | $H_2 + CO_2 \mid Pt$, 3. die Löslichkeit des $NaHCO_3$ in Lösungen von $NaCl$ verschiedener Konzentration. Die Mitteilung der einzelnen Ergebnisse kann mit Rücksicht auf die leichte Zugänglichkeit der Abhandlung unterbleiben, es mag hier nur erwähnt werden, dass die elektromotorische Kraft der genannten Kombination bei 20° 0·3985 Volt beträgt, wenn der Partialdruck von $H_2$ und $CO_2$ je eine halbe Atmosphäre ist, während sich unter einigen vereinfachenden Annahmen 0·3953 Volt berechnet. Der Temperaturkoeffizient ist positiv und beträgt 0·00205 (gemessen), resp. 0·001925 (berechnet). Des weitern ist die Gegenüberstellung der Bildungswärme und freien Energie der einzelnen Stoffe, die eine weitere Widerlegung des Satzes von Berthelot bedeutet, von Interesse:

| | | Bildungswärme | Freie Energie |
|---|---|---|---|
| | | *Joule* | |
| 1. | $HCl$ verdünnt | 164000 | 139110 |
| 2. | $H_2O$ flüssig | 286000 | 216060 |
| 3. | $CO_2$ Gas | 406000 | 406000 |
| 4. | $NaCl$ fest | 408000 | 405660 |
| 5. | $NaHCO_3$ fest | 962000 | 850290 |
| 6. | $4+3+2-(5+1)$ | − 26000 | + 38320 |

Ferner ergab sich in Übereinstimmung mit bekannten Tatsachen, dass die aktive Masse eines Ions in Gegenwart anderer Stoffe wesentlich grösser sein kann als die Konzentration. *W. Böttger.*

---

**89. Über die Molekulargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz** von Wilh. Vaubel (Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 395—398. 1902). Die Berechnung der Molekulargrösse des Wassers in der Nähe des Siedepunkts ergibt den Associationsfaktor 4·4; das Verfahren gründet sich auf die (wohl nur zufällig zutreffende, Ref.) Annahme, dass für den Zusammenhalt der Atome in einem Molekül bei verschiedenen Stoffen nur die Masse, nicht die chemische Natur in Frage kommt, dass also der Quotient:

$$\frac{\text{Zersetzungs-, resp. Verdampfungswärme}}{a \times \text{Formelgewicht}} = \text{konst.} = 1{\cdot}2$$

ist. $a$ ist Associationsfaktor.

Die vermeintliche Begründung des van't Hoffschen Ausdrucks für das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz hat ebenfalls nur rechnerische Bedeutung, da sie auf Annahmen beruht, von denen man nicht weiss, ob sie in den Fällen, in denen der Ausdruck von van't Hoff die Änderung der Dissociation mit der Verdünnung darstellt, berechtigt sind. *W. Böttger.*

---

**90. Über den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse** von F. Förster (Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 647—652. 1901). Der durch seine Arbeiten auf diesem Gebiete wohl bekannte Verf. gibt in dem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage einen Bericht über eine die obige Frage betreffende Arbeit von Sprösser. Es steht danach fest, dass die wenig wechselnde chemische Widerstandskraft der amorphen Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse keinen erheblichen Einfluss hat. Dagegen hängt die Sauerstoffentwicklung in sehr ausgesprochener Weise von der Porosität ab, und zwar wird die porösere Kohle bei der Elektrolyse der Alkalichloride viel stärker angegriffen als die weniger poröse. Des weitern ist das gesamte Porenvolumen nicht ausschlaggebend für die erwähnte Erscheinung, da die Entwicklung von Sauerstoff umsomehr stattfinden kann, je leichter der Elektrolyt in die die verarmte Lösung enthaltenden Poren und Kanäle gelangen kann. Im Anschluss hieran teilt der Verf. noch über Versuche von G. Adolph (45) mit, welche ergeben haben, dass das in neuerer Zeit für die Herstellung von Alkalihydrat und Chlor ausgearbeitete Glockenverfahren dem Diaphragmaprozesse entschieden überlegen ist. *W. Böttger.*

---

**91. Chemische Kenntnisse vor tausend Jahren** von Edm. O. von Lippmann (Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 640—647. 1901). Der Verf. macht Mitteilung über verschiedene Elemente und Verbindungen nach einer Übersetzung des von Abu Mansur Muwaffak aus Hirow in Nordpersien etwa im Jahre 975 verfassten Werkes: „Buch der pharmakologischen Grundsätze". Trotz des Interesses, das diese Aufzeichnungen verdienen, begnügt sich der Ref. mit einem kurzen Hinweise auf die Abhandlung, da bei dem Charakter derselben eine auszugsweise Wiedergabe in jedem Falle mangelhaft bleiben würde. Indessen soll hier doch besonders hervorgehoben werden, dass der Umstand, dass Mansur keine von den Mineralsäuren kennt, mit denen Geber schon um die Mitte des 8. Jahrhunderts vertraut gewesen sein sollte, einen weitern Stützpunkt für die Ansicht bedeutet, dass Geber eine nahezu mythische Persönlichkeit vorstellt. *W. Böttger.*

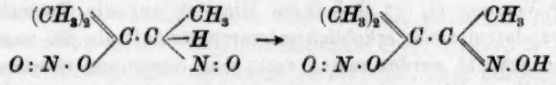
---

**92. Zur quantitativen Bestimmung der Fermentsekretion im Magen, unter Zugrundelegung des fettspaltenden Ferments** von Franz Volhards, Giessen (Separat). Das Verfahren gründet sich einerseits auf die Beobachtung, dass die Wirkung des fettspaltenden Ferments, das aus der Magenschleimhaut mit Glycerin extrahiert werden kann, auf Eidotter der Quadratwurzel aus der Konzentration des Gemisches an Magensaft proportional ist, anderseits liegt demselben der Tatbestand zu Grunde, dass zwischen dem Gehalt an Pepsin und Lab, resp. an fettspaltendem Ferment ein gewisser Parallelismus besteht.

*W. Böttger.*

---

**93. Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit** von Julius Schmidt (Ber. **35**, 2323—2335. 1902). Bei dieser Verbindung, die sich beim Einleiten der bei der Wechselwirkung zwischen $As_2O_3$ und $HNO_3$ entstehenden Gase in eine ätherische Lösung von Trimethyläthylen als tiefblaue Flüssigkeit bildet, konnte einerseits der umkehrbare Übergang in die farblose kristallinische und schwerer lösliche Form mit doppeltem Molekulargewicht, anderseits die Verwandlung unter dem Einflusse von Alkali in das isomere Isonitrosit nach dem Schema:



beobachtet werden. Die letztere Umwandlung verläuft nur in dem einen Sinne, dagegen liess sich der erstere Vorgang durch geeignete Veränderung der massgebenden Bedingungen in beliebiger Weise umkehren. Das Mononitrosit bildet sich beim Verflüssigen (Lösen oder Schmelzen) des kristallinischen Dinitrosits, und zwar ist dann der Betrag der Umwandlung von der Temperatur und anscheinend auch von dem Lösungsmittel abhängig. Die Isolierung dieses Stoffes bildet den ersten Fall der Darstellung einer aliphatischen Nitrosoverbindung, die in der angegebenen Weise verwandlungsfähig ist.

Daran anknüpfend berichtet der Verf. in einer besondern Abhandlung über die „Polymerie des Trimethyläthylennitrosats" (Ber. **35**, 2336—2342). Dieser Stoff polymerisiert sich ebenfalls beim Übergang in den festen Zustand, resp. beim Abkühlen der Lösungen. Das exakte Studium der Umwandlungsverhältnisse wird bei dieser Verbindung jedoch durch die grössere Zersetzlichkeit erschwert. *W. Böttger.*

---

**94. Über die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente** von F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 441. 1901). Der Verf. behandelt den in der Überschrift angegebenen Zusammenhang an dem Vorgange: $Pb + H_2SO_4 + O_2 = PbSO_4 + H_2O_2$ und gelangt dabei unter Vereinigung der Theorie von Engler-Wild-Bach mit derjenigen von M. Traube und seinen eigenen Anschauungen zu den folgenden Sätzen: Der Sauerstoff lagert sich stets als Ganzes, als Molekül, an. Bei trockenen Prozessen lagert er sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoffionen, welche ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden.

Die weitern Erörterungen beziehen sich auf den Einfluss eines Zusatzes von Hydroperoxyd auf das Potential einer gewöhnlichen Sauerstoffelektrode. Der Verf. verwandelt zu diesem Zwecke den Ausdruck für das Potential der Sauerstoffelektrode:

$$\frac{RT}{4} \ln \frac{C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O}}{C^4_{(OH')}}$$

in den folgenden:

$$\frac{RT}{4} \ln \cdot \frac{C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O_2}}{C^2_{(OH')} \cdot C_{H_2O_2}} + \frac{RT}{4} \cdot \ln \frac{C_{H_2O_2}}{C^2_{(OH')}},$$

dies bedeutet, dass ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde aus Wasserstoff und Sauerstoff eine endliche Konzentration von Hydroperoxyd enthält, die sich als Resultierende der beiden Vorgänge:

$$2OH' + 2F(+) \rightleftarrows H_2O_2,$$

resp.:

$$H_2O_2 + 2OH' + 2F(+) \rightleftarrows 2H_2O + O_2$$

ergibt. Aus der Betrachtung geht hervor, dass die Hydroperoxydelektrode im Falle stabiler Gleichgewichte bei festgelegten Werten aller übrigen Variabeln nur mit einer einzigen Konzentration von Hydroperoxyd im Gleichgewicht sein kann. Durch besondere Verhältnisse, wie katalytische oder auslösende Wirkungen, wird die Umkehrbarkeit allerdings auch bei allen Konzentrationen denkbar. Schliesslich geht der Verf. auf die atomistischen Anschauungen ein und hebt hervor, dass der Vorgang $O_2 \rightleftarrows O + O$ im Hinblick auf die Tatsache, dass die trockene Autoxydation meist erheblich schwerer verläuft als die nasse, als langsam verlaufend gedacht werden muss, wenn man demselben überhaupt eine Mitwirkung zuschreiben will. *W. Böttger.*

---

**95. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.** Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in folgende Sätze zusammengefasst. V. Abhandlung: **Über die Konstitution einiger Estersäuren** von Rud. Wegscheider (Wiener Monatshefte 23, 357—368. 1902).

1. Der Oxyphtalmethylestersäure vom Schmelzpunkt 166° kommt auf Grund ihrer Leitfähigkeit die Konstitution $COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$ zu. Bei der Estersäure der vierten Nitrophtalsäure gestattet die Leitfähigkeit keinen sichern Schluss auf die Konstitution. Die Affinitätskonstante ist 0·0205.

2. Die von Bredt und Anschütz auf Grund der Bredtschen Kampfersäureformel aufgestellten Formeln der Kampferestersäuren stehen mit allen bekannten Tatsachen, sowie mit den für die Esterbildung und die Affinitätskonstanten gültigen Gesetzmässigkeiten in Einklang. Das gleiche gilt von den Formeln der

Estersäuren, die auf Grund der Kampfersäureformeln von Bouveault, Perkin und Schryver aufgestellt werden können.

3. Die chemischen Beobachtungen über die Estersäuren der Trikarballylsäure stehen mit den Gesetzmässigkeiten für die Esterbildung und für die Affinitätskonstanten in gutem Einklang, aber nicht mit den experimentell gefundenen Affinitätskonstanten. Für die unsymmetrische Estersäure wurde gefunden 0·0075, für die symmetrische 0·00925, resp. 0·00945. Die berechneten Werte sind: 0·0147, resp. 0·0120.

4. In Betreff der Konstitution der Estersäuren der $\alpha\alpha$-Dimethyltrikarballylsäure ergibt sich folgendes. Die Affinitätskonstante der durch Verseifung des Neutralesters entstehenden Monoestersäure führt zu dem Schlusse, dass das sekundäre Karboxyl in diesem Falle nicht nur schwerer als das primäre, sondern auch schwerer als das tertiäre verseift wird. Die Esterbildung aus der Anhydrosäure steht mit den Esterbildungsregeln in Übereinstimmung, wenn man die Anhydridbildung zwischen den in $\gamma$-Stellung befindlichen Karboxylen annimmt.

VI. Abhandlung: **Über Veresterung der Hemipin-, Oxyterephtal- und Papaverinsäure** von R. Wegscheider (Wiener Monatshefte **23**, 369—392. 1902).

1. Das Verhalten der Opiansäureester gegen *m*-Phenylendiaminchlorhydrat steht mit der Annahme im Einklang, dass die sogenannten wahren Opiansäureester die Aldehydgruppe enthalten, die $\psi$-Ester dagegen nicht.

2. Wasserstoffsuperoxyd, Chromtrioxyd und Chloranil in absolut ätherischer Lösung lassen Opiansäure-$\psi$-methylester grösstenteils unverändert. Nur tritt in geringem Masse Verseifung und Oxydation der gebildeten Opiansäure ein. Die Bildung minimaler Mengen von Hemipin-$\beta$-methylestersäure ist nicht ausgeschlossen, aber nicht bewiesen.

3. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in Acetonlösung auf Opiansäure-$\psi$-methylester bildete sich ein Körper, der wahrscheinlich Opiansäureanhydrid ist, und in geringer Menge ein Körper vom Schmelzpunkt 193—194°; Opiansäure-$\psi$-methylester wird durch Aceton, welches mit 5% Normalschwefelsäure versetzt ist, glatt verseift.

4. Konzentriertes wässriges oder alkoholisches Ammoniak führt Hemipin-$\beta$-äthylestersäure nicht in eine Hemipinaminsäure über, sondern in Hemipinimid, wenn die Versuchsbedingungen überhaupt derart sind, dass stickstoffhaltige Abkömmlinge der Hemipinsäure gebildet werden. Ausserdem tritt langsame Verseifung ein.

5. Saures oxyterephtalsaures Kalium gibt mit Dimethylsulfat Neutralester, mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° $\beta$-Estersäure. Ausserdem werden Angaben über die Darstellung der $\alpha$-Estersäure gemacht.

6. Papaverinsäure gibt mit Methylalkohol und Schwefelsäure neben $\gamma$-Estersäure auch Neutralester. Die Halbverseifung des neutralen Methylesters gibt beide Estersäuren nebeneinander. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid entsteht neben $\beta$-Estersäure auch etwas $\gamma$-Estersäure. Die Ergebnisse werden vom theoretischen Standpunkte aus besprochen.

VII. Abhandlung: **Über die Veresterung der $\psi$-Oxyphtalsäure** von R. Wegscheider und R. Piesen (Wiener Monatshefte **23**, 393—404. 1902). Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf $\psi$-Oxyphtalsäure bei Gegenwart oder Abwesenheit starker Mineralsäuren aus ihrem Neutralester durch Verseifung mit Kali, aus

ihrem Anhydrid mit Methylalkohol und aus dem sauren Kaliumsalz mit Jodmethyl entsteht $\psi$-Oxyphtal-$\alpha$-methylestersäure ($COOH : COOCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°. Das Verhalten des Neutralesters bei der Halbverseifung bildet eine weitere Ausnahme von der Regel, dass diese Reaktion und die Veresterung der Säure mit Alkoholen isomere Estersäuren geben. Im übrigen stimmen die angegebenen Bildungsweisen der Estersäuren mit den von Wegscheider für die Veresterung unsymmetrischer Dikarbonsäuren aufgestellten Regeln überein. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Säureanhydrid konnte die isomere Estersäure nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure entsteht sehr leicht der neutrale Methylester, dessen Schmelzpunkt bei 104° gefunden wurde. Ferner wurde das saure Kaliumsalz der $\psi$-Oxyphtalsäure dargestellt und die Darstellung ihres Anhydrids modifiziert.

Die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der $\psi$-Oxyphtalsäure treten im Neutralester deutlich hervor; in der Estersäure sind sie nur wenig, in der freien Säure gar nicht merklich.

VIII. Abhandlung: **Über die Veresterung der Nitroterephtalsäure II** von R. Wegscheider (Wiener Monatshefte **23**, 405—414. 1902). Die Bildungsweisen der beiden Methylestersäuren der Nitroterephtalsäure stehen sämtlich mit den vom Verf. für die Veresterung von Dikarbonsäuren aufgestellten Regeln in Einklang. Ferner wird eine Darstellungsmethode für den neutralen Methylester mitgeteilt.

Abweichend von der Hemipinsäure und 3-Nitrophtalsäure ist bei der Nitroterephtalsäure jene Estersäure, welche aus der Säure durch Alkohol und Mineralsäuren entsteht, durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Kristallwasser zu binden.

Die Einwirkung von Methylalkohol auf Nitroterephtalsäure liefert bei Abwesenheit von Mineralsäuren, sowie bei Gegenwart von wenig oder viel Schwefelsäure dieselbe Estersäure. Hierin liegt eine Stütze für die Annahme, dass das hiervon abweichende Verhalten einiger substituierter Phtalsäuren durch intermediäre Anhydridbildung hervorgerufen wird. *W. Böttger.*

---

**96. Über die negative Natur ungesättigter Radikale** von F. Henrich, (Habilitationsschrift, Erlangen. Universitätsbuchdruckerei von Fr. Junge, 55 S. 1900). Die Abhandlung enthält eine Übersicht über die das Gebiet betreffenden Arbeiten, und zwar wird unter Hinweis auf die Verschiedenheit der Bedeutung der Begriffe elektroposisiv und positiv, resp. elektronegativ und negativ vorgeschlagen, die erstern Bezeichnungen ganz aufzugeben. Es ergibt sich ferner, dass negative Radikale (für die es nach Haller charakteristisch ist, dass der Wasserstoff in den durch Einführung der betreffenden Gruppen in das Methan oder Ammoniak entstandenen Verbindungen durch Metalle ersetzbar ist) homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung enthalten, z. B. doppelt oder dreifach gebundene, mit andern Worten: negative Gruppen sind ungesättigt.

In einer weitern Mitteilung über denselben Gegenstand (Ber. **35**, 1773—1777. 1902) wendet sich der Verf. noch im besondern gegen den Vorschlag von Vorländer, über den noch berichtet werden wird, die reaktionserleichternde Wirkung negativer Gruppen nicht als „negative", sondern als „reaktive" zu bezeichnen.

*W. Böttger.*

---

**97. Metallchlorate. Studien über die Löslichkeit der Salze. X.** von A. Meusser (Ber. **35**, 1414—1424. 1902). Die Untersuchung ist im Anschluss an die frühern speziell zu dem Zwecke unternommen worden, um Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Salzen und ihrer Löslichkeit zu erkennen. Die Untersuchung erstreckt sich auf die folgenden Salze:

$$Mg(ClO_3)_2 . 6H_2O \xrightarrow{35^0} Mg(ClO_3)_2 . 4H_2O, \; Mg(ClO_3)_2 . 2H_2O$$
$$Zn(ClO_3)_2 . 6H_2O \xrightarrow{14{\cdot}5-15^0} Zn(ClO_3)_2 . 4H_2O, \text{ und } (Zn(ClO_3)_2 . 2H_2O)$$
$$Co(ClO_3)_2 . 6H_2O \xrightarrow{18{\cdot}5^0} Co(ClO_3)_2 . 4H_2O, \; (Co(ClO_3)_2 . 2H_2O)$$
$$Ni(ClO_3)_2 . 6H_2O \xrightarrow{39^0} Ni(ClO_3)_2 . 4H_2O$$
$$Cu(ClO_3)_2 . 4H_2O$$
$$Cd(ClO_3)_2 . 2H_2O.$$

Die Löslichkeit der Dichlorate vom Zink, Magnesium, Kobalt und Nickel konnten wegen beginnender Zersetzung nicht bestimmt werden. Die Löslichkeit der Chlorate ist grösser als die der Nitrate. Die Reihenfolge der einzelnen Salze ist für die Hexahydrate eine andere als für die Tetrahydrate; die Reihenfolge, nach abnehmender Löslichkeit geordnet, die sich bei Verlängerung der Kurven nach tiefern Temperaturen ergibt, ist dieselbe wie in der für normale Lösungen geltenden Spannungsreihe: $Hg(ClO_3)_2 . 6H_2O$, $Zn(ClO_3)_2 . 6H_2O$; $Co(ClO_3)_2 . 6H_2O$ und $Ni(ClO_3)_2 . 6H_2O$. Das $Cd(ClO_3)_2 . 2H_2O$ ist wesentlich löslicher. Als weiteres Ergebnis wird angeführt, dass die Abgabe von Wasser mit einer tiefgehenden Zersetzung des Salzmoleküls verbunden sei. *W. Böttger.*

---

**98. Über eine Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure** von Wolf Müller (Ber. **35**, 1587—1589. 1902). Das Verfahren gründet sich darauf, dass Benzidinsulfat in Wasser schwer löslich ist, und dass sich lösliche Benzidinsalze infolge der Hydrolyse mit Phenolphtalein als Säuren titrieren lassen. Die Lösung, welche $H^{\cdot}$ und $SO_4''$ (in nicht notwendig äquivalenten Mengen) enthält, wird also zunächst mit $NaOH$ neutralisiert, auf 150 ccm verdünnt, auf dem Wasserbade erwärmt und dann wird ein Überschuss (20—30%) eines Benzidinsalzes hinzugegeben. In einem Teile des Filtrats von der Benzidinsulfatfällung wird die zum Fällen verbrauchte Menge des Benzidinsalzes durch Titrieren mit Alkali- oder Barytlauge bestimmt. *W. Böttger.*

---

**99. Über Nioboxalsäure** von Franz Russ (Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 41—91. 1902). Von der Mitteilung der eingehenden präparativen und analytischen Angaben kann an dieser Stelle Abstand genommen werden, dagegen soll über die Messungen des Leitvermögens näher berichtet werden. Die Messungen betreffen das Ammonium-, Kalium- und Natriumbioxalat, und das Kalium- ($Nb_2O_5 . 3K_2O . 6C_2O_3 . 4H_2O$), Ammonium- ($Nb_2O_5 . 3(NH_4)_2 . 6C_2O_3 . 3H_2O$), Natrium- ($Nb_2O_5 . 3Na_2O . 6C_2O_3 . 8H_2O$) und Rubidiumnioboxalat ($Nb_2O_5 . 3Rb_2O . 6C_2O_3 . 4H_2O$) in den Verdünnungen 16, resp. 32 bis 1024, resp. 2048. Da Oxalate., bezw. Oxalsäuren durch Platin eine mit Abnahme des Leitvermögens verbundene Zersetzung erfahren, wurden für alle Lösungen auch Beobachtungen in Gefässen mit

blanken Elektroden angestellt. Für das Ammonium-, Kalium- und Natriumbioxalat ergaben sich folgende $\Delta$-Werte: 90·2, 89·5 und 86·9 für das *K*-, *Na*-, *Rb*- und $NH_4$-Nioboxalat die Werte: 52·3, 52·3, 53·3 und 48·9. Von den zwei Möglichkeiten zur Erklärung dieser abnormen Werte: Einfluss der Hydrolyse, resp. Sechsbasizität hält der Verf. die letztere für begründeter. Gemische von Kaliumnioboxalat und Kaliumbioxalat ergeben Werte, die mit den unter Voraussetzung der Isohydrie berechneten ziemlich gut übereinstimmen; bei höhern Verdünnungen treten jedoch Abweichungen in dem Sinne ein, dass die beobachteten Werte kleiner sind als die berechneten. Bezüglich der Alkalinioboxalate ist noch zu bemerken, dass die Differenzen zwischen *Na*-*K*-, resp. $NH_4$-*K*-Nioboxalaten bei entsprechenden Verdünnungen ca. 12, resp 5 betragen, während sich bei andern Salzen die Werte 22, resp. 0·7 ergeben. Diese Abweichungen hängen wahrscheinlich mit der Hydrolyse der Salze zusammen, obgleich dieselben dadurch nicht vollkommen gedeckt werden.

Entsprechende komplexe Alkalitantaloxalate konnten nach den bei den Alkalinioboxalaten angewendeten Verfahren nicht erhalten werden.

*W. Böttger.*

---

**100. Das reine Tellur und sein Atomgewicht** (Habilitationsschrift, 58 S., 1901 von Paul Köttner, Halle). Die Arbeit, die sehr grosse Sorgfalt und Mühe erkennen lässt, hat zu der Ansicht geführt, dass die Verunreinigungen des Tellurs nur ausserordentlich schwer zu beseitigen sind, so dass möglicherweise zu allen bisherigen Atomgewichtsbestimmungen nicht genügend reine Materialien verwendet worden sind. Als wirksamste Methode zur Reinigung des Tellurs, die durch spektralanalytische Beobachtung kontrolliert wurde, erwies sich die Kombinierung der Destillation im Vakuum mit der Überführung in basisches Tellurnitrat. Das so gereinigte Tellur zeigt gewisse Linien, die mit solchen von *Cu*, *Sb*, *Tl* und *In* zusammenfallen, während die für das Spektrum von *Bi*, *Sb*, *Cu*, *Ag* und *Au* charakteristischen Linien, allmählich vollständig zum Verschwinden gebracht wurden.

Das Verbindungsgewicht wurde aus der Gewichtsänderung bei der Überführung des basischen Nitrats in das Dioxyd abgeleitet. Bei sieben Bestimmungen, die mit sehr verschiedenen Mengen gemacht wurden, ergaben sich die folgenden Werte: 126·67, 126·64, 126·62, 126·73, 126·71, 126·69, 126·70; im Mittel: 126·68 ($H = 1$), resp. 127·63 ($O = 16$).

Mit Bezug auf die Bestimmungen von Steiner (41, 233), bei denen das Verbindungsgewicht aus der Analyse des Diphenyltellurids abgeleitet wurde, vermutet der Verf. einen systematischen Fehler, der in der Bildung von telluriger Säure besteht, die mit dem Kohlendioxyd gewogen wurde; doch lässt sich erst nach weitern Versuchen eine Entscheidung über die Berechtigung der Vermutung treffen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (Zeitschr. für anorg. Chemie **34**, 403) gibt der Verf. eine Zusammenstellung über sämtliche bekannten Bestimmungen des Atomgewichts vom Tellur, aus der sich der Mittelwert 126·71 ($H = 1$) ergibt.

*W. Böttger.*

# Bücherschau.

**Kristallisieren und Schmelzen.** Ein Beitrag zur Lehre von den Änderungen des Aggregatzustandes von G. Tammann. X + 348 S. Mit 88 Abbildungen. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M.8.—; in Leinen geb. M.9.—.

Der Verfasser hat bekanntlich seit einer Reihe von Jahren sich mit experimentellen wie theoretischen Arbeiten über den Vorgang des Schmelzens und Erstarrens beschäftigt und die Ergebnisse seiner Untersuchungen in den Annalen der Physik fortlaufend mitgeteilt. Bei der grossen Mannigfaltigkeit jener Aufsätze, bei denen, wie bei einer so ausgedehnten Arbeit natürlich, auch mancherlei Unrichtiges und Zweifelhaftes mit unterlief, war es schliesslich sehr schwierig geworden, ein vollständiges Bild dieser wertvollen Forschungen zu gewinnen, und man muss daher dem Verfasser dankbar sein, dass er sie in geschlossener Form den Lesern dargeboten hat. Denn wir haben es hier in der Tat mit Arbeiten zu tun, durch welche unsere Kenntnis des Überganges fest-flüssig in sehr erheblicher Weise, insbesondere nach der experimentellen Seite hin, bereichert wird, und die hier gewonnenen Ergebnisse haben Anspruch darauf, einen notwendigen Bestandteil der entsprechenden Lehrbücher zu bilden.

Leider ist die vorher erwähnte Schwierigkeit des Eindringens auch in der neuen Darstellung nur zum Teil beseitigt. Die dem Verfasser eigene Darstellungsweise nimmt wenig Rücksicht auf den mit der Sache nicht vertrauten Leser; sie verlangt von ihm im Gegenteil eine genaue und, wie der Berichterstatter gestehen muss, ermüdende Mitarbeit. Als äusseres Zeichen hierfür fällt der Mangel einer übersichtlichen Einteilung des Stoffes auf; dieser stellt sich vielmehr als eine Reihe aneinander gereihter Abhandlungen dar, deren gegenseitige Beziehung und Gruppierung sich der Leser selbst zu suchen hat. Doch das ist immerhin nur ein sekundärer Nachteil, und die stets rege didaktische Arbeit in unserer Wissenschaft wird nicht verfehlen, auch nach dieser Seite bald das Erforderliche zu tun.

*W. O.*

---

**Lehrbuch der technischen Physik** von H. Lorenz. Erster Band: Mechanik starrer Systeme. XXIV + 625 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1902. Preis M.5.—.

Wiederum haben wir es mit einem Lehrbuche der Mechanik zu tun, das von einem mit technischen Aufgaben vertrauten und selbständig an deren Lösung beteiligten Forscher und Lehrer geschrieben ist, und das im Hinblick auf die beim Unterricht gemachten Erfahrungen sich bewusst von der durch viele Jahrzehnte gebräuchlich gewesenen klassischen Form entfernt. Das Buch beginnt mit der geometrischen Bewegungslehre oder Kinematik, in welcher die Zeit noch nicht in Frage kommt, um dann mit der Betrachtung der Geschwindigkeit und Beschleunigung die Zeit einzuführen. Nach einem dritten Kapitel über die Relativbewegung folgt erst im vierten die Einführung der Begriffe Kraft und Masse gleichzeitig, worauf die Mechanik ebener und räumlicher Gebilde abgehandelt wird. Ein Abriss der geschichtlichen Entwicklung der Mechanik starrer Systeme macht den Beschluss.

Es ist sehr bemerkenswert zu beobachten, wie bei allen diesen Neubildungen im Lehrgebäude der Mechanik die früher ganz allgemein übliche Form der Auf-

fassung und Darstellung verlassen und eine neue gesucht wird, in welcher man nicht die Inkonsequenzen und Schwierigkeiten jener alten Form mehr zu ertragen hat. Dass inzwischen ein jeder neue Versuch dieser Art in andern Wegen verläuft, beweist, dass eine eindeutige Lösung dieser Aufgabe noch nicht gelungen ist. Der Grund dazu liegt darin, dass man sich noch immer nicht zu einer sachgemässen Trennung und Einzelbehandlung der hier in Betracht kommenden beiden Energiearten, der Distanz- und der Bewegungsenergie, entschliessen kann. Wenn man zunächst die erstere mit dem ihr zugehörigen Begriffe des Kraftfeldes und der Arbeit (die sich vollkommen unabhängig von den Begriffen der Masse, Beschleunigung und lebendigen Kraft behandeln lassen) entwickelt hat, so hat man eine Grundlage für den Übergang auf die Untersuchung der Eigenschaften der Bewegungsenergie gewonnen, woran sich dann endlich der Hauptteil der Mechanik, die Lehre von der gegenseitigen Umwandlung dieser beiden Energiearten, naturgemäss anschliesst. Gerade in einem Lehrbuche der technischen Physik, dessen führender Gedanke hiernach nur die gegenseitige Umwandlung der andern Energiearten ineinander sein kann, würde sich eine derartige Darstellung stilgemäss ausgenommen haben, und was noch wichtiger ist, sie hätte gestattet, später verwendete allgemeine Begriffe, wie die des Kraftfeldes und des Kreisprozesses, ihrer Bedeutung gemäss frühzeitig genug einzuführen.

Doch genug der Erörterung, wie ein derartiges Buch sein könnte, wie das vorliegende ist, verdient es nach vielen Hinsichten reichliches und aufrichtiges Lob. Insbesondere sind es naturgemäss die Teile, die den eigenen Forschungen des Verfassers nahe liegen, namentlich die Kreiselbewegung und die damit zusammenhängenden technischen Probleme der Regulatoren und der mehrkurbeligen Maschinen, welche eine originelle und fördersame Darstellung erfahren haben. Nicht weniger bringt der Berichterstatter der Einführung geschichtlicher Betrachtungen, wie sie das letzte Kapitel liefert, die wärmste Sympathie entgegen. So darf man den vorliegenden Band als eine wertvolle Ergänzung unserer Literatur begrüssen; mit noch lebhafterm Interesse aber wird man den weitern Bänden der „technischen Physik“ entgegensehen. *W. O.*

---

**J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Vierter Band: Die Jahre 1883 bis zur Gegenwart umfassend, herausgegeben von A. J. von Oettingen. Lieferung 1—11. Leipzig, J. A. Barth 1902—1903. Preis der Lieferung M. 3.—.

Nachdem bereits die rechtzeitige Vollendung des dritten Bandes den Kundigen, der die ungeheuren Schwierigkeiten eines derartigen, von der Bereitwilligkeit und Pünktlichkeit Unzähliger abhängigen Werkes kennt, in gerechtes Staunen, ja Bewunderung versetzt hatte, steigert das stetige Erscheinen der Lieferungen des vierten Bandes dies Gefühl noch weiter und erhöht es zu dem einer lebhaften Dankbarkeit. Es scheint in der Tat noch viel zu wenig bekannt zu sein, welchen ausserordentlichen Nutzen man aus dem Werke ziehen kann. Wie oft braucht man nicht irgend ein Datum, irgend einen wissenschaftlichen Nachweis, bezüglich dessen man nur den Namen des Entdeckers kennt, ohne eine Ahnung zu haben, wo man die betreffende Arbeit finden kann. Hierüber giebt das Handwörterbuch alsbald Aufschluss, denn zu jedem Namen eines Gelehrten findet sich die vollständige Übersicht dessen, was er veröffentlicht hat. Der Berichterstatter kann

die Stunden nicht zählen, die ihm das Werk durch die Abkürzung des Suchens erspart hat.

Im Interesse einer möglichst grossen Vollständigkeit soll daher auch an dieser Stelle eine Mahnung an alle diejenigen, welche mit der Zusendung der ausgefüllten Fragebogen oder der Korrekturen an den Herausgeber noch im Rückstande sind, gerichtet werden. Am besten wäre es, sie ständen alsbald auf, nachdem sie dies gelesen haben, und erledigten die Sache, denn es handelt sich nicht um ihr persönliches, sondern um ein wichtiges allgemeines Interesse. *W. O.*

---

**Die Naturkräfte.** Ein Weltbild der physikalischen und chemischen Erscheinungen von M. W. Meyer. XVI + 671 S. Leipzig und Wien, Bibliographisches Institut 1903. Preis M. 17.—.

Mit Unterstützung eines reichen und prächtigen illustrativen Materials, bezüglich dessen das Bibliographische Institut weltbekannt ist, hat der Verfasser versucht, dem nur allgemein vorgebildeten Leser eine Gesamtübersicht der gegenwärtigen Physik und Chemie zu vermitteln, um ihm wenigstens in den wesentlichen Zügen ein Zurechtfinden innerhalb der von diesen Wissenschaften bearbeiteten Erscheinungen der Aussenwelt zu ermöglichen. Als langjähriger Leiter der Berliner „Urania" ist er mit dem wohlvertraut geworden, was dem Publikum, an das er sich wendet, Interesse und Bewunderung ablockt, und so ist ein Werk entstanden, das in diesem Kreise sicher lebhafte Teilnahme finden wird.

Der Verfasser hat sich redliche Mühe gegeben, im einzelnen das Neueste, was man hat, seinen Lesern durch Bild und Wort anschaulich zu machen, und in solcher Beziehung ist das Buch in der Tat sehr modern geworden. Bezüglich des allgemeinen wissenschaftlichen und erkenntnistheoretischen Standpunktes geht es bekanntlich mit den Neigungen und Bedürfnissen der weitern Kreise, des „Volkes" im bessern Sinne, wie mit der Volksmedizin: der Diffusionsprozess, welcher diese aus den Werken der Forscher in die Kreise des Volkes bringt, erfolgt um so langsamer, je weiter der Kreis ist, den man ins Auge fasst. Die erforderliche Zeit wächst mit dem Quadrate der Diffusionslänge bei linearer, und in einem noch höher potenzierten Verhältnis bei räumlicher Ausbreitung, so dass stets ein beträchtlicher Zeitunterschied zwischen der Naturphilosophie der Forschung und der des allgemeinen Zeitbewusstseins vorhanden ist. Ein solcher Zeitunterschied kommt nun auch in dem vorliegenden populären Werke zur Geltung, indem es durchgängig auf dem mechanisch-materialistischen Standpunkte steht, dessen Grundlagen zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts ausgebildet worden sind, und der das wissenschaftliche Denken bis vor einigen Jahrzehnten beherrscht hat. Wer, wie der Berichterstatter, diese Denkweise für überlebt ansieht, wird daher eine Darstellung, welcher sie zu Grunde liegt, nicht für zweckmässig oder empfehlenswert halten können.

Es kann allerdings noch die weitere Frage aufgeworfen werden, ob eine hypothesenfreie Darstellung, etwa in dem Sinne von Ernst Mach, auch für den Leserkreis des vorliegenden Buches geeignet wäre. Diese Frage kann unzweifelhaft bejaht werden. Das Vorurteil, als wären die alten „anschaulichen" Hypothesen eine Erleichterung des Verständnisses, rührt nur daher, dass derjenige, welcher in einem solchen Vorstellungskreise aufgewachsen ist, es schwierig findet, sich der einfachern und reinern Denkmittel zu bedienen. Wenn man aber ein-

mal Gelegenheit gefunden hat, etwa die wissenschaftliche Entwicklungsstufe z. B. eines streng atomistisch ausgebildeten Chemikers mit der eines im modernen Sinne erzogenen zu vergleichen, so wird man sehr bald sich von dem grössern pädagogischen Werte der hypothesenfreiern Darstellung überzeugen können. Nicht minder merkt man den Unterschied, wenn man Anfänger einmal die Chemie mit Atomen, das andere Mal ohne sie erlernen lässt. Der erste Weg bringt bei dem Durchschnittsschüler mit grösster Regelmässigkeit eine auffallende Unfähigkeit hervor, zwischen Hypothese und experimenteller Tatsache zu unterscheiden; die Erörterung allgemein chemischer Fragen in der Literatur, namentlich der vor zehn bis zwanzig Jahren, gibt zahllose Beispiele hierfür.

Über das vorliegende Buch ist somit abschliessend zu sagen: es kommt vorhandenen Neigungen entgegen und wird deshalb voraussichtlich zahlreiche dankbare Leser finden; seinem Ideenkreise nach gehört es aber bereits einer vergangenen Epoche an. *W. O.*

---

**Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe** von E. Fischer. 29 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Preis M.—.80.

Das Heftchen enthält einen Abdruck des Vortrags, durch welchen der Verfasser seinen Dank für die Verleihung des Nobelpreises vor der Akademie der Wissenschaften in Stockholm ausgesprochen hat. Entsprechend der festlichen Gelegenheit ist die Darstellung auf das Wesentlichste zusammengezogen und möglichst allgemeinverständlich gehalten. Der hierdurch gewonnene Überblick über einen erheblichen Teil des Lebenswerkes eines unserer hervorragendsten Chemiker ist nicht nur von fachlichem, sondern von allgemeinem Interesse. *W. O.*

---

**Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper** von O. Bütschli. Verhandl. d. naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg, S. 419—518. Heidelberg, C. Winter 1903. Preis M. 2.80.

In seiner bekannten sorgfältigen und an feinen Beobachtungen reichen Weise stellt der Verf. seine Erfahrungen dar, die er bei der Untersuchung verschiedener stärkeartiger Stoffe und ihrer Umwandlungsprodukte gewonnen hat. Wenn auch die erhaltenen Ergebnisse sich noch nicht in einfache Formeln zusammenfassen lassen, so wird man diese Arbeiten doch als wichtige Stufen zur endlichen Erforschung des Stärkeproblems anzusehen haben. Für den Forscher in diesem Gebiete wird insbesondere die sorgfältige Zusammenstellung und kritische Würdigung der umfangreichen Literatur von grossem Werte sein. *W. O.*

---

## Berichtigung.

Die Gleichung für $-\Delta$ 42 S. 367 Z. 17 von oben in der Abhandlung von G. A. Hulett soll lauten:

$$-\Delta p = \frac{2\,24 \times 1033 \times 4\,569 \,.\, \alpha 18}{273\,\alpha\,84690} = -0\,0082.$$

# Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System.

Von

**Alexander Titoff.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. Literatur. — II. Vorversuche. — III. Methodisches. — IV. Normalreaktion: 1. Geschwindigkeit. 2. Reaktionsordnung. 3. Unabhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. — V. Katalytischer Einfluss des Kupfersulfats: 1. Die Grösse der Wirkung und der Reaktionsverlauf. 2. Die Konzentrationsfunktion. 3. Abhängigkeit von der Zusatzart. — VI. Andere positive Katalysatoren. — VII. Zur Theorie der negativen Katalyse. — VIII. Verzögerung durch Mannit: 1. Wirkung des Mannits allein. 2. Kombination von Mannit und Kupfersulfat. — IX. Verzögerung durch Zinnsalze: 1. Wirkung der Zinnsalze. 2. Kombination von Kupfersulfat und Zinnchlorid. 3. Einfluss der Zusatzart. — X. Andere negative und verschieden wirkende Katalysatoren: 1. Wirkung der Alkalien. 2. Wirkung der Säuren. 3. Die übrigen negativen Katalysatoren. — XI. Zusammenfassung und Schlussbetrachtungen.

## I. Einleitung. Literatur.

Während der zweite Hauptsatz der Thermodynamik uns über die Richtung der freiwillig verlaufenden chemischen Vorgänge Aufschluss gibt, sagt er nichts darüber aus, wie rasch der Vorgang verläuft, oder die vorhandenen Potentialdifferenzen sich ausgleichen. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten ist von den spezifischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe abhängig[1]) und wird noch von zwei Faktoren stark beeinflusst — von der Temperatur und den vorhandenen Katalysatoren. Während der Einfluss der Temperatur ganz allgemein und eindeutig ist, indem alle Reaktionen durch Erhöhung der Temperatur mehr oder weniger beschleunigt werden, weisen die Katalysatoren ausgesprochen spezifische Wirkungen auf.

Neben der grossen Anzahl der beschleunigenden Wirkungen bei Zusatz von Katalysatoren, die in vielen Fällen eingehend untersucht worden sind, und wenn nicht eine Erklärung, so doch eine strenge Formulierung erhalten haben[2]), finden sich in der Literatur auch vereinzelte Angaben und wenige Arbeiten über Verzögerungen durch geringe Zusätze fremder Stoffe. Dieselben sind zunächst bei Gasreakti-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 294.

[2]) Literatur bei Bredig, Ergebnisse der Physiologie für 1902, I, 134.

onen beobachtet worden. So wirkt nach der Beobachtung von Than[1]) Wasserdampf stark verzögernd auf die Zersetzung des Ammoniaks bei hoher Temperatur. Von der Stadt[2]) gibt an, dass auch die Oxydationsgeschwindigkeit des gasförmigen Phosphorwasserstoffs durch Wasserdampf vermindert wird. Die Bildung des karbaminsauren Ammoniaks wird nach van't Hoff[3]) durch Alkoholdampf verzögert, während sie durch Wasserdampf beschleunigt wird. Nach Hautefeuille und Chappuis[4]) hört die Ozonbildung mittels elektrischer Entladungen bei Zusatz von Chlor vollständig auf, während sie durch Stickstoff, Wasserstoff und Kieselfluorid begünstigt wird. Neben diesen vereinzelten Angaben qualitativer Art bringen Bunsen und Roscoe[5]) quantitative Messungen über Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff unter dem Einfluss von Licht durch geringe Zusätze sowohl von Chlor und Wasserstoff selbst, als auch von Sauerstoff. In zweiphasigen Systemen sind ähnliche Erscheinungen beobachtet worden. So sind die verzögernden Wirkungen der Dämpfe verschiedener organischer Stoffe auf das Phosphorleuchten von Centnerszwer[6]) untersucht worden. Zugleich fand aber derselbe, dass die als Verzögerer wirkenden Stoffe alle durch Ozon oxydiert werden; er spricht die Vermutung aus, dass ihre Wirkung in der Zerstörung des positiven Katalysators — des Ozons bestehe. Verzögerung durch Zerstörung von Katalysatoren wurde schon von Faraday[7]) bei der Knallgaskatalyse durch Platin beobachtet. Neuerdings wurden die sogenannten „Vergiftungen" des kolloidalen Platinsols durch Spuren verschiedener Stoffe von Bredig und seinen Mitarbeitern[8]), sowie von Ernst[9]) untersucht; dieselben bestehen wahrscheinlich in der Veränderung der katalysierenden Oberfläche. Nach den Beobachtungen von Moore[10]), Bogojawlensky[11]) und von Pickardt[12]) wird durch Zusatz fremder Stoffe eine Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit

[1]) Lieb. Ann. **131**, 121.
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 329 (1893).
[3]) van 't Hoff-Cohen, Studien S. 36.
[4]) Compt. rend. **91**, 762.
[5]) Ostwalds Klassiker, Nr. 34, S. 81.
[6]) Diese Zeitschr. **26**, 1 (1898).
[7]) Ostwalds Klassiker, Nr. 87, S. 30.
[8]) Diese Zeitschr. **31**, 324 (1899); **37**, 63 (1901).
[9]) Diese Zeitschr. **37**, 478 (1901).
[10]) Diese Zeitschr. **12**, 545 (1893).
[11]) Diese Zeitschr. **27**, 585 (1898).
[12]) Diese Zeitschr. **42**, 17 (1903).

überkalteter Schmelzen bewirkt. Jedoch sind diese Fälle, bei denen es sich um eine Auslösung handelt, von den katalytischen Vorgängen streng zu scheiden. Ein wesentlicher Unterschied besteht auch darin, dass, wie von Pickardt gefunden hat, die verzögernde Wirkung nur von der Grösse des Molekulargewichts abhängig ist, also zu den kolligativen Eigenschaften gehört, während alle Katalysatoren spezifischer Art sind. Zu Auslösungserscheinungen kann man auch die Hydratation des Calciumoxyds und Calciumsulfats rechnen, die nach Rohland[1]) durch einige Stoffe verzögert werden.

Endlich unter Verzögerungen im homogenen flüssigen System fallen alle „Wirkungen des Mediums". Zuerst ist die verzögernde, resp. beschleunigende Wirkung des Lösungsmittels von Menschutkin[2]) bei der Esterifizierung der Alkohole und bei der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid beobachtet worden. Unter dieselbe Kategorie fallen die Untersuchungen Buchböcks[3]), der eingehend die allerdings sehr geringe verzögernde Wirkung von Säuren und Salzen bei der Zersetzung des Karbonylsulfids gemessen hat. Es gelang ihm, die Geschwindigkeitskonstante in eindeutigen Zusammenhang mit der innern Reibung zu bringen. Ähnliche Wirkungen der Salzsäure und der Chloride sind von Klimenko[4]) bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers beobachtet worden. Sowohl diese, als auch die von Ostwald[5]) untersuchte Abschwächung der katalytischen Wirkung der Essigsäure bei Zusatz von Acetaten und die von Osaka[6]) gemessene Abnahme der katalytischen Wirkung des Ammoniaks auf die Birotation der Glykose bei Zusatz von Ammoniumchlorid werden vollkommen durch das Massenwirkungsgesetz erklärt.

Endlich erübrigt es noch, der Untersuchung Bigelows[7]) zu erwähnen, welcher durch Messung der verzögernden Wirkungen verschiedener organischer Stoffe bei der Oxydation des Natriumsulfits durch Luftsauerstoff das Gebiet der eigentlichen „negativen Katalyse" begründet hat. Die Methode Bigelows bestand darin, dass er durch eine $^1/_{200}$-molare Lösung von Natriumsulfit einen raschen Luftstrom durchleitete und die Abnahme der Sulfitkonzentration durch Titration mit

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 28. — Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 283.
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 41 (1890).
[3]) Diese Zeitschr. **23**, 123 (1897); **34**, 229 (1900).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2558.
[5]) Journ. prakt. Chemie (2) **27**, 1 (1883).
[6]) Diese Zeitschr. **35**, 693 (1900).
[7]) Diese Zeitschr. **27**, 585 (1898).

Jod mass. Während die Reaktion gewöhnlicherweise so schnell verlief, dass nach zwei Minuten bereits die Hälfte des Sulfits oxydiert war, konnte durch Zusatz von Alkohol, Glycerin und Mannit eine beliebige Verzögerung derselben erzielt werden. Selbst ein Zusatz von $^1/_{160\,000}$-norm. Mannit[1]) verzögert die Reaktion um die Hälfte. Bigelow untersuchte 25 organische Stoffe auf ihre verzögernde Wirkung und stellte eine Reihe auf, in welcher dieselben nach ihrer Wirksamkeit geordnet sind. Es gelang ihm jedoch nicht, diese merkwürdige Erscheinung auf eine allgemeine Tatsache zurückzuführen. Auch musste er zugeben, dass seinen Zahlen nur relativer Wert zukomme, da die Versuche ohne Zusätze in den verschiedenen Versuchsreihen keine konstante Geschwindigkeit hatten, sondern bei jedem neu in Gebrauch genommenen Wasserballon verschiedene Werte aufwiesen. Bigelow versuchte zwar, das Wasser durch erneuerte Destillation zu reinigen; da er aber dabei geringere Geschwindigkeit erhielt, so folgerte er, dass das Wasser durch die Destillation bloss verschlechtert werde. Er untersuchte nicht die Ursache der Verzögerung, sondern gab die Reinigung völlig auf.

Eine Erweiterung der Versuche Bigelows ist die Arbeit Youngs[2]), welcher die verzögernde Wirkung der Alkaloide auf die Oxydation von Zinnchlorür und Natriumsulfit untersucht hat. Letztere Untersuchung ergab einzelne Fälle sehr grosser Wirksamkeit zugesetzter Stoffe, trug aber nichts zur Klärung der Erscheinungen bei.

## II. Vorversuche.

Als ich im November 1901 von Herrn Prof. Ostwald aufgefordert wurde, die Erscheinungen der negativen Katalyse näher zu untersuchen, schien es am zweckmässigsten, die Arbeit Bigelows weiterzuführen und eventuell unter Verbesserung der Versuchsbedingungen genauere Messungen anzustellen.

In der Arbeit Biegelows verlief die Reaktion zwischen zwei Phasen, und die Verzögerung konnte durch Veränderung der Grenzschicht oder durch Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs bedingt sein. Deshalb wählte ich die unten beschriebene Methode der Oxydation mit in Wasser gelöstem Sauerstoff. Da die Reaktion sehr schnell verlief, so war es am bequemsten, bei $0^0$ zu arbeiten, wo auch die Löslichkeit des Sauerstoffs bedeutend grösser ist. Das Ergebnis der nach dieser Methode angestellten Vorversuche war, dass

[1]) Als normal wollen wir Lösungen bezeichnen, die ein Mol im Liter enthalten.
[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 119 u. 450; **24**, 297.

dieselbe verzögernde Wirkung auch bei der homogenen Reaktion auftrat, und zwar wirkte Glycerin stark verzögernd. Da jedoch bei meiner Versuchsanordnung die Geschwindigkeit bedeutend geringer als bei Bigelow war, indem die Hälfte in etwa 16 Minuten oxydiert wurde, so konnte ich auf Rat von Herrn Dr. Luther die Prüfung der etwaigen positiven Katalysatoren vornehmen und wandte mich dabei zunächst zu den Bestandteilen des Glases. Sehr bald wurde Eisen — in Form von Ferrochlorid zugesetzt — als starker positiver Katalysator erkannt; jedoch wurde dasselbe während der Reaktion sehr schnell verbraucht. Andere erhebliche Beschleunigungen wurden nicht aufgefunden. In den Vorversuchen war ich hauptsächlich bemüht, eine konstante Geschwindigkeit der Reaktion ohne Zusätze, die wir von nun an „Normalreaktion" nennen werden, zu erhalten; dabei hatte ich jedoch an demselben Übelstand wie Bigelow zu leiden: Nämlich, die Resultate, die an einem und demselben Tage meistens innerhalb der Versuchsfehler konstant waren, zeigten von Tag zu Tag ganz erhebliche und unregelmässige Schwankungen. Als die Wirkung des Eisens erkannt war, war ein Weg zur Erklärung dieser Tatsache angebahnt. Das von mir benutzte destillierte Wasser passiert im Dampfzustand eiserne Röhren und wird dann in einem kurzen Zinnkühler kondensiert. Etwas Eisen konnte leicht mitgerissen werden. Ich versuchte, den Übelstand zu beseitigen, indem ich einige Ballons destillierten Wassers von Kahlbaum kommen liess, welches aus silbernen Gefässen destilliert wird und als Leitfähigkeitswasser Verwendung findet. Mit diesem Wasser wurde die Geschwindigkeit sofort achtmal geringer gefunden. Doch waren die Resultate nunmehr noch unregelmässiger. Diejenigen störenden Umstände, die bei der grossen Geschwindigkeit keinen merkbaren Einfluss hatten, traten jetzt auf. Ausserdem hielt sich das Wasser sehr schlecht, indem durch Auflösung der Flaschenwand und zufällige äussere Verunreinigungen die Geschwindigkeit immer zunahm. In diesem Zeitpunkt meiner Arbeit kam die Erlösung in Form eines kleinen, 20 Liter fassenden, kupfernen Destillierapparats, welcher inwendig sorgfältig verzinnt war und in ein Ansatzrohr auslief, das mittels eines Schliffes und einer Schraube mit einem Kühler aus Zinn verbunden war. Damit war der Hauptübelstand beseitigt, und ich erhielt nun befriedigende Resultate mit diesem Wasser.

## III. Methodisches.

Da die Vorversuche gezeigt hatten, dass die Reaktion gegen verschiedene Verunreinigungen sehr empfindlich ist, so wurde beim Aus-

arbeiten der Versuchsbedingungen auf die Vermeidung aller störenden Einflüsse besonders achtgegeben. Zu den Versuchen wurde die mittlere Fraktion des aus dem oben erwähnten Destillierapparat erhaltenen Wassers verwendet. Durch eine am Kühler angebrachte Glaskugel mit einem zur Vorlage führenden Heberrohr, in welche ein pipettenförmiges Leitfähigkeitsgefäss eintauchte, liess sich die Leitfähigkeit des Wassers zu jeder Zeit während der Destillation ohne Öffnung der Vorlage leicht bestimmen. Auf diese Weise wurde Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $1{\cdot}2 - 0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ cm/Ohm erhalten. Dasselbe soll in der Zukunft als „Versuchswasser" bezeichnet werden. Es wurde in einem 15 Liter fassenden Kolben aufgefangen, welcher durch ein Natronkalkrohr von der Kohlensäure der Luft geschützt war. Aus dieser Vorratsflasche wurde das Wasser mittels darin angebrachten Hebers in einen 2—3 Liter fassenden Rundkolben gebracht, mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und durch gelindes Erwärmen $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten, dann bei 0° mit Sauerstoff gesättigt. Die Versuche wurden in 500 oder 280 ccm fassenden mit Glasstopfen versehenen Glasflaschen ausgeführt, die zum Umrühren der Flüssigkeit mit Glasperlen versehen waren. Die in Eis stehende Flasche wurde mit dem Wasser fast ge füllt, dann der Katalysator und das Sulfit einpipettiert, die verschlossene Flasche fünf- bis sechsmal umgeschwenkt und alsdann der Anfangspunkt durch Titration bestimmt. Um den katalytischen Einfluss der aus dem Glas stammenden Verunreinigungen, wie Eisen, Mangan u. a., möglichst zu vermeiden, waren alle angewandten Gefässe, sogar die Perlen, aus Jenenser Glas und wurden vor dem Gebrauch durch Auskochen mit Salzsäure, verdünnter Natronlauge, Schwefelsäure und schliesslich durch Ausdämpfen gereinigt. Die Versuchsflaschen und die Perlen wurden nach jedem katalysierten Versuch mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure behandelt, dann mehrmals mit Wasser gespült, mit Versuchswasser stehen gelassen und schliesslich ausgedämpft, wobei die Ausdämpfapparate keine Gummiteile enthielten.

Als Titrierflüssigkeiten wurden $^1/_{100}$-norm. Jod und $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfat verwandt. Während das mit Ammoniumkarbonat versetzte Natriumthiosulfat sich einige Tage lang hält, verändert sich das Jod schon nach einigen Stunden merkbar, so dass die Abnahme des Titers in Rechnung gezogen werden muss. Der angewandte Sauerstoff wurde durch Erhitzung von umkristallisiertem Kaliumbichromat mit konzentrierter Schwefelsäure bereitet. Derselbe hatte einige Waschflaschen, die mit Natronlauge und mit Wasser beschickt waren, zu passieren. Alle angewandten Katalysatoren wurden aus Versuchswasser

umkristallisiert und zu allen Lösungen nur dieses Wasser verwendet. Das Natriumsulfit wurde durch zwei- bis dreimalige Umkristallisation des käuflichen Kahlbaumschen Präparats dargestellt. Aus dem noch feuchten Salz wurde eine ungefähr halbnormale Lösung bereitet und in sorgfältig gereinigte, 20—30 ccm fassende Glasröhren eingeschmolzen[1]). Von dieser Lösung wurden für jeden Versuch gewöhnlich 2 ccm angewandt. Die Messungen bestanden darin, dass zu ganz bestimmten Zeiten 20 ccm aus der Versuchsflasche auspipettiert und in überschüssige Jodlösung gebracht wurden; die Zurücktitration geschah mit Thiosulfat. Die Pipetten waren von sehr kurzer Ausflusszeit (ungefähr 10—12 Sek.), um den Fehler, der durch Erwärmung der Lösung in der Pipette verursacht wird, möglichst zu beseitigen. Als Zeit der Titration wurde der Moment angenommen, in welchem die Pipette an die Jodlösung angesetzt war. Alle Pipetten, die zur Eintragung der Katalysatoren und des Sulfits in das Versuchswasser dienten, waren mit zwei Marken versehen, damit nicht beim Ausblasen Kohlensäure ins Wasser gelangen konnte.

## IV. Normalreaktion.

### 1. Die Geschwindigkeit.

Die oben beschriebene Methode war das Ergebnis zahlreicher über ein Jahr sich ausdehnender Versuche. Jede Verbesserung der Versuchsbedingungen führte immer zu einer Abnahme der Geschwindigkeit. Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über die in verschiedenen Perioden der Arbeit vorkommenden Geschwindigkeiten bei derselben Temperatur und Konzentration der reagierenden Stoffe:

Tabelle 1.

| Periode und Zeit | Bedingungen | Die Hälfte Sulfit umgesetzt in: |
|---|---|---|
| 1. Dezember 1901 | Gewöhnliches destilliertes Wasser | 12— 20 Min. |
| 2. März 1902 | Bestes Kahlb. Wasser | 200— 300 „ |
| 3. Mai—Juni | Destilliertes Wasser | 150— 250 „ |
| 4. Juli | Destill. und Jenens. Flaschen | 150— 215 „ |
| 5. Oktober—Dezember | „ „ „ „ | 210— 270 „ |
| 6. Letzte Versuche | Schutz vor $CO_2$ | 480—1500 „ |
| 7. Grenzwert | Besonders reines Wasser | 1500—1800 „ |

Somit ist die Geschwindigkeit um mehr als das Hundertfache gesunken.

[1]) Vergl. Bigelow, loc. cit.

**2. Reaktionsordnung.**

Zugleich mit der Geschwindigkeit änderte sich auch der Reaktionsverlauf ganz bedeutend. Während in den ersten Versuchen die Geschwindigkeit der Umsetzung mit der Zeit sehr stark abnahm, so dass sogar die für die zweite Reaktionsordnung berechneten Konstanten bedeutend fielen, ergaben die Versuche von der IV. Periode an eine gute Übereinstimmung der Konstanten erster Ordnung, wenn man sie nach der Konzentrationsänderung des Sulfits berechnete.

Setzt man die Anfangskonzentration des Sulfits $= A$, die umgesetzte Menge $= x$, die Zeit in Stunden von der ersten Titration an $= t$, so ergibt die integrierte Formel für die Reaktion erster Ordnung:

$$\log A - \log (A - x) = 0{\cdot}4343\, kt,$$

wo log den dekadischen Logarithmus bezeichnet.

Daraus folgt:

$$K = \frac{\log A - \log (A - x)}{0{\cdot}4343\, t}.$$

Um die Rechnung zu erleichtern und Zahlen von bequemer Grössenordnung zu erhalten, habe ich im folgenden immer den Wert $1000.\ 0{\cdot}4343\,.\,K$ ausgerechnet und denselben mit $K_1$ bezeichnet. Diese neue Konstante, die sich somit von der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung nur um den Zahlenfaktor 434·3 unterscheidet ($K_1 = 434{\cdot}3\, K$), wird nach der Formel:

$$K_1 = \frac{\log A - \log (A - x)}{t} \cdot 1000$$

berechnet.

Um sich im folgenden aus dem Wert der Konstanten die Vorstellung von der Geschwindigkeit der Reaktion zu machen, sei bemerkt, dass bei $K_1 = 10$ die Hälfte des Sulfits in rund 30 Stunden umgewandelt wird, bei $K_1 = 100$ in 3 Stunden, bei $K_1 = 1000$ in 0·3 Stunden oder 18 Minuten u. s. f.

Ein geringerer Teil der Versuche gab eine Abweichung von der Konstanten erster Ordnung. War dieselbe sehr bedeutend, so wurde durch Interpolation die Zeit bestimmt, wo $^1/_3$ des Sulfits umgewandelt war, und durch Einsetzung in die obige Formel die Konstante $K_2$ ermittelt, die somit mit der obigen kommensurabel war. Tabelle 2 enthält einige Versuche, von denen die zwei ersten eine gute, der dritte eine befriedigende Übereinstimmung zeigt, während bei dem vierten die Umrechnung der Konstanten vorgenommen werden musste.

Bemerkenswert ist, dass der Abfall der Konstanten gerade in denjenigen Versuchen beobachtet wurde, wo das Wasser mehr Verunreini-

Tabelle 2.

Versuch 1.

| $t$ in St. | $A-x$ | $x$ in % | $K_1$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 13·55 | — | — |
| ½ | 13·08 | 3·47 | 30·8 |
| 1 | 12·68 | 6·43 | 29·0 |
| 1½ | 12·19 | 10·00 | 30·5 |
| 2½ | 11·35 | 16·3 | 30·9 |
| 4½ | 9·89 | 27·0 | 30·4 |
| 5½ | 9·27 | 31·6 | 30·0 |
| 6 | 8·93 | 34·15 | 30·2 |
| | | Mittel | 30·3 |

Versuch 2.

| $t$ in St. | $A-x$ | $x$ in % | $K_1$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 13·30 | — | — |
| ½ | 13·08 | 1·66 | 14·4 |
| 1 | 12·87 | 3·23 | 14·3 |
| 1½ | 12·66 | 4·81 | 14·6 |
| 3½ | 11·76 | 11·6 | 15·3 |
| 4½ | 11·40 | 14·3 | 14·9 |
| 23 | 5·84 | 56·1 | 15·5 |
| 28 | 4·98 | 62·6 | 15·3 |
| 75 | 1·20 | 91·0 | 14·0 |
| | | Mittel | 14·8 |

Versuch 3.

| $t$ in St. | $A-x$ | $x$ in % | $K_1$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 13·36 | — | — |
| ½ | 13·10 | 1·95 | 17·2 |
| 1 | 12·86 | 3·75 | 16·6 |
| 1½ | 12·67 | 5·17 | 15·4 |
| 3½ | 11·95 | 10·6 | 13·9 |
| 4½ | 11·54 | 13·6 | 14·1 |
| 5½ | 11·20 | 16·2 | 14·0 |
| | | Mittel | 15·2 |

Versuch 4.

| $t$ in St. | $A-x$ | $x$ in % | $K_1$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 13·50 | — | — |
| ½ | 12·67 | 6·15 | 55·2 |
| 1 | 12·00 | 11·1 | 51·1 |
| 1½ | 11·41 | 15·5 | 48·7 |
| 2 | 10·91 | 19·2 | 46·3 |
| 4 | 9·34 | 30·8 | 40·0 |
| 5½ | 8·41 | 37·7 | 37·4 |
| | | Umgerechnet! | $K_2 = 39·0$ |

gungen enthielt: in den anfänglichen Versuchen der ersten drei Perioden, dann auch später, nachdem der Destillierapparat durch das anhaltende Destillieren angegriffen und die Verzinnung schlecht geworden war. Im letzten Falle stiegen auch die Werte der Konstanten erheblich. Nach vorgenommener Wiederverzinnung erhielt ich von neuem gute und kleinere Konstanten, zugleich zeigte das Wasser geringere Leitfähigkeit. Trotzdem die Konstanten, die in der vierten Periode den Mittelwert 100 besessen hatten, endlich auf den Mittelwert 20 gesunken waren, zeigten sie dennoch grosse Schwankungen. Während die an einem und demselben — also mit gleichzeitig destilliertem und vorbereitetem Wasser — ausgeführten Versuche auf 10—20% übereinstimmende Werte der Konstanten lieferten, zeigten die verschiedenen Destillationen immer starke Abweichung, die sowohl von der Reinheit der Luft[1]) und des zur Destillation angewandten Wassers, als auch vom Zustand des Destillierapparats abhingen. Schliesslich verzichtete ich darauf, vollkommen gleichartiges Wasser zu erhalten, sondern bezog immer die katalysierten Versuche auf die Normalversuche desselben Tages. Die geringste bis jetzt erreichte Geschwindigkeit lieferte einer der letzten Versuche mit

[1]) Der Destillierapparat befand sich an einem immer offen gehaltenen Fenster.

der Konstante 8·4; d. h. die Hälfte wird in ungefähr 36 Stunden oxydiert, was das 135fache der dazu nötigen Zeit der ersten Periode beträgt.

Um dem Einwand zu begegnen, es könne die geringe Geschwindigkeit der Versuche durch negative Katalyse des in Lösung gegangenen Zinns vom Kühler abhängen (es wurde nämlich festgestellt, dass Zinnsalze stark verzögernd wirken), unternahm ich die Destillation aus einem Glaskolben, in dessen Hals ein Kühler aus sorgfältig gereinigtem und ausgedämpftem Jenenser Glas eingeschliffen war. Tabelle 3 zeigt die Konstanten der mit beiderlei Wasser ausgeführten Versuche.

Tabelle 3.

| 20. März | | 13. März | | 18. März | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zinnkühler | Glaskühler | Zinnkühler | Glaskühler | Zinnkühler | Glaskühler |
| 19·4 | 16·5 | 16·9 | 10·4 | 21·6 | 23·8 |
| 18·1 | 15·5 | 13·8 | | | |

Durch diese Versuche war der Einwand beseitigt, denn bei der Destillation aus dem Glasapparat konnte kein negativer Katalysator ins Wasser gelangen, da die Bestandteile des Glases, wie wir unten sehen werden, nur sehr schwache, teils positive, teils negative Katalysatoren sind.

### 3. Unabhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

Da die Versuche bei ungefähr gleicher Konzentration des Sulfits und des Sauerstoffs ausgeführt wurden, so war aus dem Reaktionsverlauf nicht zu bestimmen, welcher der beiden Bestandteile keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Die Konzentration des Sulfits war ziemlich konstant $^1/_{140}$-normal in Bezug auf Jod. Die Sauerstoffkonzentration schwankte je nach dem Grade der Sättigung und der Menge der zugemischten Luft zwischen $^1/_{140}$- und $^1/_{166}$-normal in Bezug auf Jod; dieselbe wurde nach Winkler[1]) durch Oxydation des Manganohydroxyds jodometrisch bestimmt. Diese Schwankungen der Sauerstoffkonzentration hatten keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Um dies noch genauer zu prüfen, wurden Versuche mit derselben Sulfitkonzentration und variierten Sauerstoffkonzentrationen ausgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 4 wiedergegeben sind:

Tabelle 4.

| | Umgewandelt in %. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ½ Stunde | | 1 Stunde | | 1½ Stunde | | Relative |
| Nr. | Sulfit | $O_2$ | Sulfit | $O_2$ | Sulfit | $O_2$ | Konzentr. $O_2$ |
| 1. | 6·53 | 7·62 | 12·00 | 14·00 | 16·33 | 19·0 | 1 |
| 2. | 6·40 | 14·94 | 11·15 | 26·00 | 16·10 | 37·8 | ½ |
| 3. | 6·37 | 22·26 | 11·50 | 43·20 | 16·00 | 56·0 | ⅓ |

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2843.

Somit ist, wenn die Sauerstoffkonzentration nicht zu gering ist, die Geschwindigkeit nur von der Konzentration des Sulfits abhängig. Dies Ergebnis wurde durch Versuche mit konstant gehaltener Sauerstoffkonzentration und variierter Sulfitkonzentration bestätigt: Es stellte sich heraus, dass bei Verdoppelung der Konzentration in gleicher Zeit ($1^1/_2$ Stde.) die doppelte Menge umgewandelt war, wie aus der Tabelle 5 hervorgeht:

Tabelle 5.

| Datum | Konz. $SO_3 = 2$ $x$ in % | Konz. $SO_3 = 1$ $x$ in % | Verhältnis |
|---|---|---|---|
| 12. Januar | 17·6 | 8·8 | 2·00 |
| 14. Januar | 30·0 | 14·63 | 2·04 |
| 15. Januar | 22·9 | 11·56 | 1·98 |

Diese Versuche fallen in die Zeit, wo die Konstanten abnahmen. Es ist also ein Beweis, dass die Abnahme der Konstanten unabhängig von der Konzentrationsabnahme des Sauerstoffs ist. Eine andere, bei normalem Reaktionsverlauf ausgeführte Versuchsreihe ergab die Konstanten:

Tabelle 6.

| Konzentration des Sulfits: | = 2 | = 1 (Mittel aus zwei Versuchen) | = 0·5 |
|---|---|---|---|
| $K$ = | 32·6 | 16·2 | 7·6 |
| Verhältnis | 2·01 : | 1 : | 0·47 |

Diese merkwürdige Erscheinung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration in weiten Grenzen unabhängig ist, wird weiter unten bei Betrachtung der katalysierten Reaktion eine ungezwungene Erklärung finden.

## V. Katalytischer Einfluss des Kupfersulfats.

### 1. Die Grösse der Wirkung und der Reaktionsverlauf.

Die oben geschilderten Ergebnisse der Verbesserung der Methode, die immer mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden waren, sowie die in den Vorversuchen erwähnte Beschleunigung durch Ferrosalze, legten den Gedanken nahe, dass ein spezifischer Katalysator der Reaktion existiere, der immer im Wasser oder in den angewandten Substanzen und Gefässen vorhanden ist. Deswegen wurden verschiedene Stoffe, die in der Literatur als Katalysatoren für andere Reaktionen bekannt sind, auf ihre Wirksamkeit untersucht. Ziemlich bald wurde dabei ein Katalysator gefunden, der an Wirksamkeit alle übrigen auf das Hundert- bis Tausendfache übertraf. Dies war Kupfersulfat. In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben über die katalytische Wirkung

desselben[1]). Auch für die Oxydation der schwefligen Säure durch Sauerstoff wurde von Lothar Meyer und Binnecker[2]) eine katalytische Beschleunigung durch Kupfersulfat gefunden; dieselbe war aber nach der jetzigen Auffassung sehr gering, denn ein Zusatz von $^1/_8$ Mol $CuSO_4$ ergab nach 4 Stunden in der Siedehitze etwas über $^1/_{10}$ Mol Schwefelsäure. Mangansulfat wirkte fünfmal stärker. Da die genaue Ermittlung der katalysierten Reaktion für die Theorie von grosser Bedeutung zu sein schien, so wurden zahlreiche Versuche (über 100) mit verschiedenen Kupferkonzentrationen ausgeführt. Die geringste angewandte Konzentration des Kupfersulfats war 1 Milliardstel Mol im Liter oder $6{\cdot}36.10^{-11}$ g Kupferion im Kubikcentimeter[3]). Dabei war die Konstante des Normalversuchs $K_{\text{norm.}} = 14$, des katalysierten $K_2 = 18$, also erheblich über der möglichen Fehlergrenze liegend. Soweit mir bekannt ist, ist bei einer homogenen Reaktion niemals eine solche Wirksamkeit beobachtet worden. Selbst Bredig[4]) ist bei den Vergiftungen des katalysierenden Platinsols nicht unter Konzentrationen gekommen, die 40mal grösser als die oben erwähnte waren. Um die Empfindlichkeit der Reaktion für Kupfer zu demonstrieren, wurde folgender Versuch gemacht: Während das Wasser in die Versuchsflasche eingefüllt wurde, floss es an einem kleinen, vollkommen blanken, dünnen Kupferstreifen vorbei. Die Berührung dauerte ungefähr $^3/_4$ Minute. Dies genügte bereits, um die Konstante von 39 auf 71 zu erhöhen, also die Reaktion um 80% zu beschleunigen.

Da nach der Beobachtung von Price[5]) die kombinierte Wirkung von Eisen- und Kupfersalz besonders stark gefunden ist, so wurde das Kupfersulfat mehrmals umkristallisiert. Es zeigte sich aber, dass dies keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Salzes hatte. Anderseits stellte es sich aber heraus, dass die Wirksamkeit der Kupfersulfatlösung beim längern Stehen abnahm, wenn dieselbe sehr verdünnt war. Deswegen wurde eine „konzentrierte" Lösung, die ungefähr $^1/_{500}$-normal war, bereitet und unmittelbar vor dem Versuch auf die erforderlichen Konzentrationen verdünnt. Diese ursprüngliche Lösung hielt sich monatelang unverändert.

---

[1]) Vergl. Price, Diese Zeitschr. **27**, 494 (1898). — Brode, Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3058.

[3]) Ostwald hat gefunden, dass die untere Grenze der „Keimwirkung" bei $10^{-10} - 10^{-13}$ g liegt: Diese Zeitschr. **22**, 299. 317 (1897).

[4]) Diese Zeitschr. **31**, 324 (1899); **37**, 63 (1901).

[5]) Loc. cit.

Es ist schon jetzt ersichtlich, dass man bei einer so grossen Wirksamkeit von Katalysatoren auf die Erreichung einer konstanten Geschwindigkeit verzichten musste. Das Versuchswasser enthielt immer, je nach seiner Reinheit, eine gewisse Menge Katalysatoren, welche die Geschwindigkeit der Normalreaktion ausmachten. Deswegen waren nur diejenigen Versuche vergleichbar, welche an demselben Tage ausgeführt waren.

Über die Reaktionsordnung der katalysierten Versuche lässt sich fast dasselbe, wie über die der Normalversuche, sagen. Während sie bei kleinen Kupferkonzentrationen in der einen Hälfte der Fälle konstant bleibt, in der andern schwach abnimmt, fällt sie bei grössern Kupferzusätzen ziemlich regelmässig, sobald ein Drittel oder die Hälfte des Sulfits umgewandelt ist. Dies ist sicher auf die Veränderung der Wirksamkeit der Kupfersalzlösung zurückzuführen. Deswegen wurden bei stark sinkenden Werten der Konstanten nur diejenigen von ihnen berücksichtigt, wo die Reaktion noch ziemlich konstant verläuft. In der folgenden Tabelle 7 sind die ungültigen Werte der Konstanten eingeklammert.

Tabelle 7.

| 2.10−8-norm. $CuSO_4$ | | | 2.10−8-norm. $CuSO_4$ | | | 5.10−8-norm. $CuSO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ in Stdn. | Umgew. $SO_2$ in % | $K_1$ | $t$ in Stdn. | Umgew. $SO_2$ in % | $K_1$ | $t$ in Stdn. | Umgew. $SO_2$ in % | $K_1$ |
| 1/4 | 11·3 | 208 | 1/2 | 9·43 | 86·0 | 1/10 | 9·26 | (420) |
| 1/2 | 21·4 | 208 | 3/4 | 13·9 | 86·7 | 1/4 | 26·1 | 524·8 |
| 3/4 | 29·7 | 204 | 1 | 17·8 | 84·9 | 1/2 | 43·5 | 496·2 |
| 1 | 37·0 | 200 | 1 1/2 | 24·4 | 80·9 | 5/6 | 57·7 | 449·1 |
| 1 1/2 | 49·2 | 196 | 3 1/2 | 45·4 | (75·1) | 1 | 62·6 | (426·9) |
| 2 | 58·4 | 195 | 4 1/2 | 52·1 | (71·2) | 1 1/4 | 69·1 | (407·8) |
| | | | 5 | 54·5 | (68·4) | 1 1/2 | 72·6 | (374·9) |

In vielen Fällen wurde der erste Wert der Konstante etwas geringer gefunden, so dass die Reaktion eine Art Anfangsverzögerung aufweist. Die Erscheinung wurde auch von Young[1]) beobachtet. Da sie aber zu inkonstant war und zur weitern Erforschung viel Zeit in Anspruch nehmen würde, so vernachlässigte ich die sehr abweichenden Werte zu Anfang der Reaktion, was ja bei der Berechnung der Konstanten nach der integrierten Formel zulässig ist.

### 2. Die Konzentrationsfunktion des Kupfersulfats.

Die Übereinstimmung der Konstanten erster Ordnung ergibt, dass während der Reaktion die Menge des Katalysators unverändert bleibt.

[1]) Loc. cit.

Deswegen ist folgende Formel zulässig, in der $K$ die gefundene Konstante des katalysierten, $K_n$ die des gleichzeitigen Normalversuchs bedeutet: $-\frac{dx}{dt} = KC_{SO_2} = (K_{Cu} + K_n) C_{SO_2}$. Daraus ergibt sich, dass die Beschleunigung durch den Kupferzusatz durch die Differenz der Konstanten des katalysierten und des Normalversuchs ausgedrückt wird: $K_{Cu} = K - K_n$. In der folgenden Tabelle 8 sind die Werte der Beschleunigung $K_{Cu}$ der meisten ausgeführten Kupferversuche angeführt.

Tabelle 8.

| Datum | $K_{norm.}$ | $^1/_4.10^{-8}$ | $^1/_2.10^{-8}$ | $10^{-8}$ | $2.10^{-8}$ | $5.10^{-8}$ | $20.10^{-8}$ | $40.10^{-8}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | norm. $CuSO_4$ | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 4 | 8 | 20 | 80 | 160 |
| 29. Juli | 58 | | | | 203 | | | |
| 12. Novbr. | 34 | | | | 146 | | | |
| | 38 | | | | 190 | | | |
| | 71 | | | | 131 | | | |
| | 63 | | 18 | 57 | 135 | 629 | | |
| | 48 | 21 | 85 | | | | | |
| | 36 | 31 | | | | | | |
| | 16 | | | | 109 | | | |
| 19. Dezbr. | 26·4 | | | | 236 | 546 | | |
| 23. Febr. | 14·0 | 7·4[1]) | 13·1 | 30 | 70·0 | | | |
| | 14·5 | | | | 115·5 | | | |
| | 21·3 | | 27·5 | 51·5 | 125·9 | 469 | | |
| | 41·6 | | | | 172 | | | |
| | 36·0 | | | | 190 | | | |
| | 10·4 | | | 47 | | | | |
| 15. März | 14·8 | | | 71·4 | | | | |
| 6. Mai | 33·1 | | 23·7 | 55·6 | 149 | 423·5 | 1335 | 2503 |

Die gefundenen Werte sind in chronologischer Reihenfolge geordnet, und zwar sind in einer horizontalen Reihe die an demselben Tage ausgeführten Versuche angegeben. Die zweite Spalte gibt die Konstante des entsprechenden Normalversuchs an. Ich habe vergeblich versucht, irgend eine kompliziertere Funktion zwischen $K_{norm.}$ und $K_{Cu}$ herauszurechnen, die die beobachteten Werte verbinden würde. Auch waren die Bedingungen, unter denen der Zusatz des Katalysators erfolgte, an verschiedenen Tagen etwas verschieden. Gerade die letzten Versuche, die weiter unten mitgeteilt werden sollen, beweisen, dass die Veränderung dieser Bedingungen einen eindeutigen und ziemlich starken Einfluss auf die Wirksamkeit des Katalysators ausübt. Deswegen müssen wir uns damit begnügen, die an einem Tage ausgeführten Versuche zu vergleichen. Aus denselben geht hervor, dass in erster Annäherung die Beschleunigung $K_{Cu}$ proportional der zugesetzten Menge Kupfer ist.

[1]) Die Kupfersulfatlösung war durch längeres Stehen abgeschwächt.

Dies ist aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich, wo die zugesetzten Mengen des Kupfers auf der Abscissenachse, die zugehörigen Beschleunigungen auf der Ordinatenachse aufgetragen sind. Es ergibt sich eine nicht ganz gerade Linie. Die letzte Zeile der Tabelle 8 ergibt, wenn man die Wirkung proportional der Kupfermenge ansetzt:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Beobachtet: | 23·7 | 55·6 | 149 | 423·5 | 1335 | 2503 |
| Berechnet: | 31·2 | 62·5 | 125 | 312·5 | 1251 | (2503) |
| Verhältnis: | 0·76 | 0·89 | 1·19 | 1·35 | 1·07 | 1 |

Versuch am 23. Februar:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Beobachtet: | 7·4 | 13·1 | 30·0 | 70 |
| Berechnet: | (7·4) | 14·8 | 29·6 | 59 |
| Verhältnis: | 1 | 0·88 | 1·01 | 1·19 |

Ein Maximum der Kupferwirkung beim Zusatz von $5.10^{-8}$-normal es unverkennbar und tritt in der ganzen Tabelle 8 auf; doch ist dasselbe unbedeutend und kann bei den Versuchsfehlern, mit denen unsere Beobachtungen behaftet sind, vernachlässigt werden.

### 3. Abhängigkeit von der Zusatzart.

Dass zwei gleichzeitige, unter denselben Bedingungen ausgeführte Versuche fast gleiche Umsetzungsgeschwindigkeit besitzen, wird durch Tabelle 9, die zwei Reihen, jede zu zwei Versuchen, enthält, bewiesen.

Tabelle 9.

| Reihe I: Zusatz $2.10^{-8}$ $CuSO_4$: | | | Reihe II: Zusatz $2.10^{-7}$ $CuSO_4$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ in Stdn. | I. umgesetzt $SO_2$ in % | II. umgesetzt $SO_2$ in % | $t$ in Min. | I. umgesetzt $SO_2$ in % | $K_1$ | II. umgesetzt $SO_2$ in % | $K_1$ |
| 1/4 | 13·9 | 12·4 | 2 | 16·8 | 2406 | 16·5 | 2349 |
| 1/2 | 23·5 | 22·8 | 5 | 34·2 | 2185 | — | — |
| 3/4 | 31·5 | — | 7 | — | — | 46·5 | 2318 |
| 1 | 39·2 | 37·6 | 7 1/2 | 43·0 | 1954 | — | — |
| 1 1/2 | — | 48·5 | 10 | — | — | 56·0 | 2144 |
| 2 | 54·0 | 56·4 | | | | | |
| 4 | 70·8 | 73·7 | | | | | |
| 5 | 71·5 | 76·7 | | | | | |
| | $K_2 = 217·6$ | $K_2 = 206·1$ | | $K_1 = 2182$ | | $K_2 = 2271$ | |

In den letzten Versuchen der Tabelle erfolgt der Umsatz so geschwind, dass schon der Zeitfehler beim Einpipettieren die Konstanten wesentlich beeinflusst. Anderseits zeigte es sich, dass bei verschiedener Art der Eintragung des Katalysators[1]) die Beschleunigung sehr starke Veränderungen erfuhr, wie es aus der Tabelle 10 zu ersehen ist.

[1]) Die genaue Beschreibung der Ausführung der Versuche ist in Kapitel III gegeben worden.

Tabelle 10.

| Zusatz | Reihe | Zeit zwischen Eintragung von *Cu* und $SO_2$ | Ob umgeschüttelt nach *Cu* | $K_1$ | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|
| $2.10^{-8}$-n. $CuSO_4$ | I. | Sofort | nicht umgesch. | 87·9 | 1 |
| „ | | $^1/_2$ Stunde | „ | 115·5 | 1·31 |
| $1.10^{-8}$-n. $CuSO_4$ | II. | Sofort | „ | 61·2 | 1 |
| „ | | 1 Stunde | umgeschüttelt | 76·6 | 1·25 |
| „ | III. | Sofort | nicht umgesch. | 50·2 | 1 |
| „ | | 1 Stunde | umgeschüttelt | 61·8 | 1·23 |
| „ | | Sofort | „ | 71·2 | 1·42 |

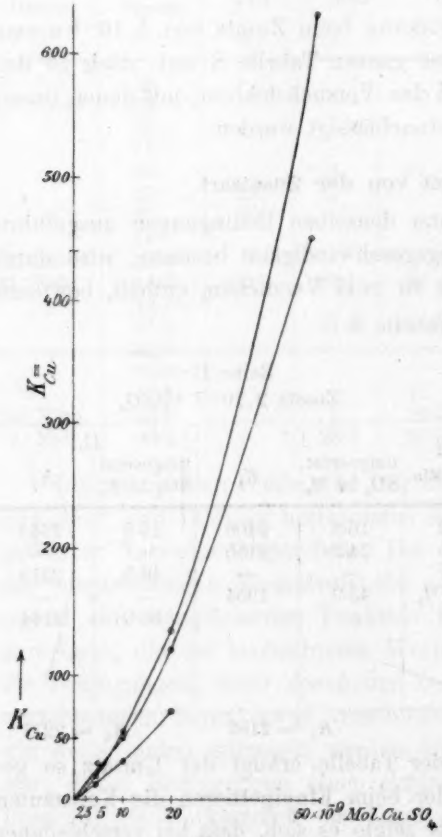



Fig. 1.

Am schwächsten ist die Wirkung, wenn man den Katalysator, dessen Konzentration so bemessen war, dass 2 ccm auf die 280 ccm fassende Versuchsflasche eingetragen wurden, in das Versuchswasser einpipettierte und, ohne umzuschütteln, das Sulfit (auch 2 ccm) eintrug. Wurde dagegen die Kupferlösung gleichmässig verteilt, bevor das Sulfit zugegeben wurde, so war die Wirkung im Mittel um 26% grösser. Der letzte Versuch der Tabelle 10 beweist jedoch, dass die Wirkung des Kupfers am stärksten ist, wenn dasselbe gleichmässig verteilt ist, aber möglichst bald nach Eintragung reagiert. Dies ist eine allgemeine Regel, für die weiter unten (bei der doppelten Katalyse) viele Belege gegeben werden sollen.

Anderseits wurde keine Geschwindigkeitsdifferenz gefunden, wenn zuerst das Sulfit, dann nach Umschüttlung Kupfersulfat in das $O_2$-haltige Wasser eingetragen wurde, wie aus den berechneten Werten der Konstanten zweier paralleler Versuche folgt:

Tabelle 11.

| | | | | $t$ in Stunden: | $^1/_4$ | $^3/_{10}$ | $^1/_2$ | 1 | $2^1/_2$ | $4^1/_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Versuch. | *Cu*, | umgeschüttelt, | sofort | $SO_2$ $K =$ | 36·5 | | 40·4 | 40·0 | 38·1 | 35·2 |
| 2. | $SO_2$ | , | „ | *Cu* „ | | 43·3 | | 42·5 | 40·1 | 38·4 |

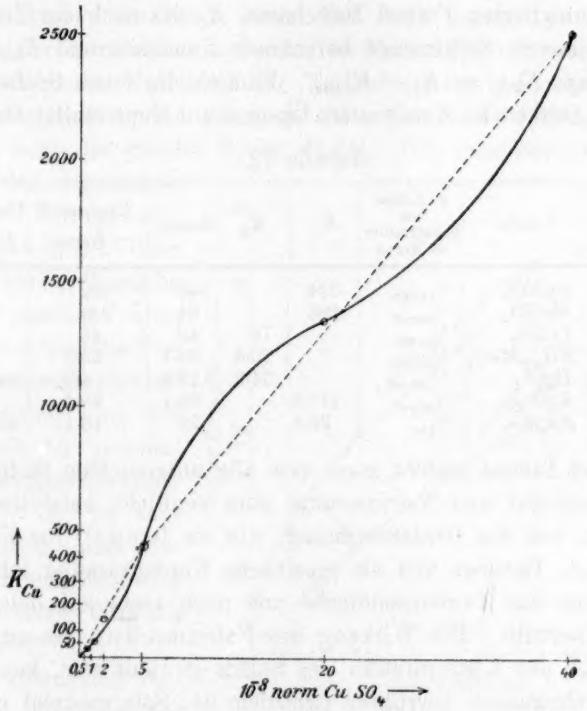



Fig. 2.

## VI. Andere positive Katalysatoren und Kombination zweier derselben.

Es war nicht unsere Aufgabe, alle bei der genannten Reaktion katalytisch wirksamen Stoffe aufzusuchen, und die Versuche, die in dieser Richtung angestellt waren, fallen teilweise in die Anfangsperiode, wo die soeben beschriebene Kupfersalzwirkung noch nicht untersucht war; teilweise aber waren sie zum Vergleich unternommen, um den etwa bestehenden Zusammenhang zwischen Katalyse und Wertigkeit, Oxydationsstufe oder Aggregatzustand zu ermitteln. Die gefundenen Resultate werden deshalb mit der Einschränkung wiedergegeben, dass sie nur als qualitative Angaben für weitere Forschung auf diesem Gebiet dienen können, und dass die eine oder die andere Zahl anders

ausfallen würde, wenn die Versuche in der letzten Periode der Arbeit — bei der verbesserten Methode — ausgeführt werden würden.

Die gefundenen Resultate sind, soweit möglich, in der Tabelle 11 geordnet. $K_{norm.}$ bedeutet die Konstante des Normalversuchs, $K_1$ die nach der integrierten Formel berechnete, $K_2$ die nach der Zeit für ein Drittel umgesetzte Sulfitmenge berechnete Konstante und $K_{kat.}$ die Beschleunigung: $K_{kat.} = K_1 - K_{norm.}$. Endlich die letzte Spalte gibt die ungefähre „Stärke" des Katalysators bezogen auf Kupfersulfat $Cu = 1000$.

Tabelle 12.

| Datum | Zusatz | Konzentr. des Katalysators in Molen | $K_1$ | $K_2$ | $K_{norm.}$ | $K_{kat.} = K - K_{norm.}$ | Ungef. Stärke $Cu = 1000$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Juni 1902 | $AgNO_3$ | $^1/_{21\,000}$ | 374 | | 142 | 232 | $^1/_2$ |
| 23. Juli | $MnSO_4$ | $^1/_{20\,000}$ | 286 | | 64 | 222 | $^1/_2$ |
| 13. Nov. | $TlNO_3$ | $^1/_{25\,000}$ | | 74 | 48 | 26 | $^1/_8$ |
| 19. Jan. 1903 | $(NH_4)_2MoO_4$ | $^1/_{100\,000}$ | | 70·4 | 35·1 | 35·3 | $^1/_2$ |
| 8. Febr. | $HgCl_2$ | $^1/_{100\,000}$ | | 34·2 | 29·3 | 4·9 | unbedeutend |
| 27. Febr. | $K_2Cr_2O_7$ | $^1/_{20\,000}$ | 119·5 | | 20·1 | 99·4 | $< ^1/_4$ |
| | $Na_2SO_4$ | $^1/_{140}$ | 36·4 | | 23 | 13·4 | unbedeutend |

Aus der Tabelle ersieht man, dass alle untersuchten Stoffe bis auf Quecksilberchlorid und Natriumsulfat eine deutliche katalytische Wirkung haben, von der Grössenordnung, wie sie Brode[1]) für Ferrosulfat gefunden hat. Daneben tritt die spezifische Kupferwirkung sehr hervor, indem sie um das Zweitausendfache und noch mehr alle obigen Katalysatoren übertrifft. Die Wirkung des Natriumsulfats, dessen Konzentration gleich der Konzentration des Sulfits gewählt war, kann sowohl von Verunreinigungen herrühren (trotzdem das Salz zweimal umkristallisiert war), als auch „Neutralsalzwirkung", wie sie Arrhenius[2]) beobachtet hatte, sein. Jedenfalls spricht die Beschleunigung bei diesem Zusatz dafür, dass wir es bei der Sulfitoxydation mit einer nicht umkehrbaren Reaktion zu tun haben, da die Anhäufung der Reaktionsprodukte keinen verzögernden Einfluss ausübt.

Zu den positiven Katalysatoren der Reaktion ist auch das Wasserstoffion zu rechnen. Doch ist die Wirkung nicht besonders stark und verbindet sich mit solchen Komplikationen, dass dieselbe erst im Schlusskapitel, zusammen mit der Wirkung der Alkalien, behandelt werden soll.

Während alle bis jetzt beschriebenen Katalysatoren entweder gar keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ordnung der Reaktion ausüben, gibt es andere, welche den Verlauf der Reaktion voll-

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).

kommen verändern. So wirkt Ferrosulfat zunächst stark katalytisch beschleunigend; die Wirkung lässt aber sehr bald nach, und die Reaktion geht ihren gewöhnlichen, nicht beschleunigten Gang. Es handelt sich hier um Katalyse, wobei der Katalysator verbraucht wird. „Chemische Induktion" kann man diesen Fall nicht nennen, da auf 1 Mol des zugesetzten Ferrosulfats mehr als 100 Mole Sulfit umgesetzt werden. In der beistehenden Fig. 3 ist der Verlauf zweier gleichzeitigen Versuche wiedergegeben, von denen I. $2.10^{-8}$-norm. $CuSO_4$ enthielt, II. ausserdem noch die gleiche Menge $FeSO_4$. Wie man sieht, erfolgt die Wirkung des Eisensalzes sofort: nach 1 Minute sind 8·4 % umgewandelt; dann gehen die beiden Versuche annähernd parallel. Ähnlich wirkte kolloidales Platin. Nach momentaner starker Umsetzung ging der Versuch mit der gewöhnlichen Normalgeschwindigkeit weiter. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Platin sofort ausgefällt wird und dann keine Wirkung mehr ausübt.

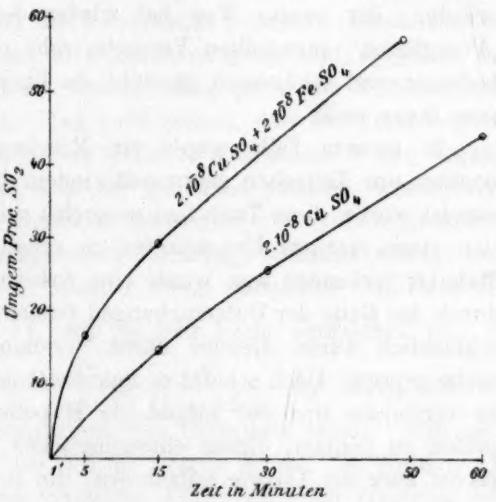



Fig. 3.

Ganz kompliziert verlaufen die Versuche bei folgenden Zusätzen: Bei $^1/_{20000}$-norm. Cerochlorid tritt die Beschleunigung erst successiv auf, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit wächst. Einen ähnlichen Verlauf zeigten die Versuche mit $^1/_{200000}$-norm. Kaliumchloroplatinat. Endlich der Zusatz von $^1/_{50000}$-, resp. $^1/_{100000}$-norm. Goldchlorid ergab eine ähnliche anfängliche, rasch abnehmende Beschleunigung wie das Eisen.

## VII. Zur Theorie der negativen Katalyse.

Während wir bisher auf dem Boden der Tatsachen verblieben und sowohl die Normalreaktion, als auch die positiv katalysierte ohne besondere Voraussetzungen betrachten konnten, treffen wir sofort auf Schwierigkeiten, sobald wir uns in das Gebiet der negativen Katalyse begeben und die beobachteten Tatsachen in zahlenmässiger Form darzustellen versuchen.

Es ist eine vielumstrittene Frage, ob es vorzuziehen ist, in einem unbekannten Gebiet auf Grund der ersten angestellten Tastversuche eine plausible Arbeitshypothese aufzustellen und dann, geleitet von derselben, in einer bestimmten Richtung weiterzuarbeiten, oder voraussetzungslos so lange zu experimentieren, bis man genügend Material hat, um eine feststehende und unangreifbare Theorie des betreffenden Vorgangs konstruieren zu können. Jeder der beiden Wege hat seine üblen Seiten: im ersten Fall geht man zu leicht der Versuchung nach, die einst aufgestellte Hypothese trotz der teilweise widersprechenden Beobachtungen mit Hilfe verschiedener ad hoc konstruierter Annahmen aufrecht zu erhalten; der zweite Weg hat wieder den Nachteil, dass die ohne „Protothesen" angestellten Versuche sehr oft reine Zeitverschwendung bedeuten und schliesslich garnicht die Fragen beantworten können, die man ihnen stellt.

In unserm Falle wurde ein Mittelweg eingeschlagen. Zunächst wurden nur Tatsachen gesammelt, indem besondere Mühe darauf verwendet wurde, diese Tatsachen möglichst rein, d. h. womöglich als Funktion einer einzigen Unbekannten zu erhalten; und erst, als genügend Material vorhanden war, wurde eine Arbeitshypothese angenommen, die durch den Gang der Untersuchungen immer plausibler zu werden schien; schliesslich wurde dieselbe durch verschiedene dazu angestellte Versuche geprüft. Doch scheint es uns zweckmässiger, um Wiederholungen zu vermeiden und die aufgestellte Hypothese an jeder Versuchsreihe prüfen zu können, diesen chronologischen Gang zu verlassen und zunächst kurz die Theorie mitzuteilen, die sich auf Grund der Versuche ergeben hat.

Eine unanfechtbare Theorie der Katalyse gibt es zur Zeit nicht. Denn die Jahrzehnte lang vorherrschende Erklärungsweise Liebigs[1]) beruhte auf so phantastischen Annahmen, dass sie für unsere Zeit vollständig hinfällig geworden ist. So sind die Meinungen über das Wesen der Katalyse geteilt. Die Vertreter der Theorie der reinen Katalyse begnügen sich damit, dass sie den Vorgang streng formulieren, ohne auf die detaillierte Erklärungsweise des „wie" der katalytischen Wirkung einzugehen. Nach Ostwald[2]) ist „die Katalyse eine Beschleunigung (eventuell auch negative) eines chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes, der nicht im Endprodukt der Reaktion erscheint." Es ist in dieser Definition absichtlich vermieden, irgend

[1]) Ostwald, Dekanatsschrift 1898.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl). $2^2$; Vortrag über Katalyse 1901.

eine Erklärungsweise der Katalyse zu geben. Ob der Katalysator an der Reaktion teilnimmt, oder ob er bloss eine Kontaktwirkung ausübt, wird nicht bestimmt. Etwas anderes ist aber in diese Definition aufgenommen, nämlich die Auffassung der Verzögerungen als negativer Beschleunigungen.

Versuchen wir nun, den Vorgang mathematisch zu formulieren. Nach der allgemein angenommenen Formel wird die Beschleunigung durch den Zusatz eines Katalysators durch die Formel ausgedrückt[1]: $-\frac{dx}{dt} = K(1 + K_1 a) C_m$, wo $C_m$ das Produkt der Konzentration der reagierenden Stoffe, $K$ die Geschwindigkeitskonstante der Normalreaktion, $a$ die Konzentration des Katalysators bedeutet. Fasst man die negative Katalyse als die „negative Beschleunigung" auf, so würde der Ausdruck in der Klammer, auf den es ankommt, in die Differenz umzuwandeln sein: $(1 - K_1 a)$. Man sieht jedoch, dass bei Vergrösserung der Konzentration des Katalysators derselbe schliesslich 0 und negativ wird, was bedeuten würde, dass bei genügend grossem Zusatz eines negativen Katalysators die Reaktion umkehren und mit vergrösserter Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung verlaufen würde, was allen Tatsachen widerspricht. Ebenso wenig entspricht den Tatsachen die andere Formel $\left(K + \frac{K_1}{a}\right)$, wie es sehr leicht einzusehen ist. So bleibt denn nur die Formel $-\frac{dx}{dt} = \frac{K}{(1 + a K_1)} \cdot C_m$ übrig, die für jede Konzentration des Katalysators ihre Gültigkeit behält. Wie man sieht, ist dieselbe symmetrisch mit der obigen Formel für positive Katalyse, indem an Stelle des Produktes $K(1 + a K_1)$ der Quotient derselben Grössen tritt. Wir könnten darnach die negativen Katalysatoren als „reziproke" bezeichnen, weil sie die Geschwindigkeit nicht negieren, sondern auf einen kleinern Bruchteil bringen.

Jedoch ergab der Versuch, die gefundenen Resultate nach dieser Formel zu berechnen, keine gute Übereinstimmung. Es muss also bei dieser Betrachtungsweise der negativen Katalyse eine kompliziertere Formel angesetzt werden.

Während die Theorie der reinen Katalyse sich mit der Feststellung der Erscheinung begnügt, versucht sie gar nicht, eine Erklärung derselben zu geben. Einen Anspruch auf Erklärung[2] macht eine andere,

[1] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) $2^2$, 248 ff.

[2] Unter Erklärung verstehen wir die Zurückführung auf andere bekannte Tatsachen. Vergl. Ostwald, Naturphilosophie S. 207; Bütschli, Mechanismus und Vitalismus; Sigwart, Logik.

die zuerst von Clément und Désormes aufgestellte Theorie der Zwischenreaktionen, welche den katalytischen Vorgang so betrachtet, als trete der Katalysator mit den andern reagierenden Stoffen in Reaktion und werde zum Schluss wieder regeneriert. Geht nun die Reaktion auf diesem kompliziertern Wege unter Beteiligung des Katalysators geschwinder, so wird durch Zusatz desselben Beschleunigung der Reaktion eintreten. Tatsächlich ist die direkte Beteiligung des Katalysators in vielen Fällen bewiesen worden[1]). In unserm Fall würde die Katalyse durch Kupfersulfat so gedeutet werden können, dass das Sulfit mit dem Kupferion oder einer Oxydationsstufe des Kupfers ein Zwischenprodukt bildet, welches von Sauerstoff momentan oxydiert wird und wieder in Sulfat und Cupriion zerfällt[2]). Diese Erklärungsweise, die für die positive Katalyse sich sehr gut eignet, wird sofort hinfällig, wenn wir uns der negativen Katalyse zuwenden. „Denn", sagt Ostwald[3]), „wenn eine Reaktion über die Zwischenprodukte langsamer geht, als auf direktem Wege, so wird sie eben auf diesem letztern stattfinden, und die Möglichkeit von Zwischenprodukten hat überhaupt keinen Einfluss auf den Vorgang." Dieser Einwand jedoch wird durch eine Auffassung beseitigt, die, soweit mir bekannt ist, noch nicht in der Literatur vorhanden war und zuerst von Herrn Dr. Luther ausgesprochen worden ist[4]). Dieselbe besteht darin, dass: „die negative Katalyse in der Zerstörung oder Bindung der bereits vorhandenen positiven Katalysatoren besteht." Als Folgerung daraus ergibt sich, dass die negative Katalyse in ganz reinen, von positiven Katalysatoren befreiten Reaktionen nicht auftreten kann. Sowohl die Resultate der Reinigung des Wassers, als auch die überaus grosse Empfindlichkeit unserer Reaktion für positive Katalyse sprechen dafür, dass gerade für unsern Fall diese Erklärungsweise zutreffend ist. Durch Reinigung des Wassers ist die Geschwindigkeitskonstante von 1500 auf 8·6 gefallen, d. h. die Hälfte der Umsetzung, die früher in 16 Minuten erreicht war, fand jetzt in 35 Stunden statt. Dennoch zeigten die negativen Katalys-

[1]) Brode, loc. cit. — Federlin, Diese Zeitschr. **41**, 565 (1902). — Slator, Journ. Chem. Soc. **83**, 729.

[2]) Auch die intermediäre Bildung eines Kupfersuperoxyds, welches auf das Sulfit oxydierend wirkt, ist möglich. Vergl. Julius Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3952.

[3]) Über Katalyse S. 14.

[4]) Nachher hat Federlin auf Grund der damals von mir gefundenen Tatsachen diese Erklärungsweise der negativen Katalyse in unserm Fall angedeutet. Der obige Gedanke lag auch nahe, denn er ist die Erweiterung der von Bredig gefundenen Vergiftungserscheinungen auf die andern Fälle der negativen Katalyse.

satoren, wie wir weiter unten sehen werden, einen beträchtlichen verzögernden Einfluss, so dass bei genügendem Zusatz die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch = 0 wurde. Es war aber auch von vornherein klar, dass bei der grossen Empfindlichkeit der Reaktion für Katalysatoren, die alle sonst bekannten Fälle um das Hundert- bis Tausendfache überschreitet, auf eine vollständige Reinigung kein Anspruch gemacht werden konnte, so dass selbst in den langsamsten Versuchen noch Katalysator vorhanden war. Zur Erklärung der Erscheinungen extrapolieren wir die Tatsache, die wir auf einem grossen Gebiet experimentell verfolgt haben, dass, je reiner das Wasser, desto langsamer die Reaktion ist, und nehmen an, dass „die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Sauerstoff bei vollkommener Abwesenheit der Katalysatoren unmessbar langsam erfolgt, und dass die in jedem Fall gemessene Reaktionsgeschwindigkeit dem Vorhandensein einer bestimmten Menge eines Katalysators entspricht." Als Katalysator wird in unserm Fall wahrscheinlich Kupfer anzusehen sein, doch würde es uns nicht wundern, wenn noch ein anderer ähnlicher Katalysator gefunden werden würde. — Die Wirkung der negativen Katalysatoren wird nun darin bestehen, dass dieselben in wenig dissociierte Verbindungen mit der wirksamen Kupferverbindung eingehen (wie z. B. Cyankalium es tut. Siehe weiter unten) oder auf irgend welche Weise diese wirksame Verbindung verändern. Es ist leicht zu zeigen, dass bei dieser Betrachtungsweise die Wirkung des negativen Katalysators proportional seiner Menge sein wird, d. h., dass die resultierende Konstante des katalysierten Versuchs proportional der zugesetzten Menge abnehmen muss. Sei $N$ der negative Katalysator, der mit dem vorhandenen $Cu^{\cdot}$-Ion eine Verbindung $NCu$ bildet, die sogar bei den kleinsten Konzentrationen des $Cu$ nicht ganz dissociiert ist. Es wird ein Gleichgewicht bestehen, dessen einfachste Form wäre: $Cu^{\cdot} + N \rightleftarrows CuN$, also $\frac{C_{Cu^{\cdot}}}{C_N} = k . C_{CuN}$; oder, wenn wir mit $Cu^{\cdot}$ und $N$ die Konzentration der betreffenden Stoffe bezeichnen: $Cu^{\cdot} = \frac{k . CuN}{N}$. Es ist leicht einzusehen dass, wenn $Cu^{\cdot}$ sehr klein gegenüber $N$ ist, oder der undissociierte Anteil $CuN$ sehr erheblich, die Menge $CuN$ als praktisch konstant angenommen werden kann, so dass $Cu^{\cdot}$ entgegengesetzt proportional $N$ sein wird. Für die Konstante des positiv katalysierten Versuchs haben wir die Formel gefunden $K_1 = (K_{\text{norm.}} + K_{Cu^{\cdot}} . Cu^{\cdot})$, welche bei unmessbar kleiner $K_{\text{norm.}}$ übergeht in $K_1 = K . Cu^{\cdot}$. Unter $Cu^{\cdot}$ ist in unsern „Normalversuchen" die Konzentration des in Wasser bereits vorhande-

nen Katalysators, in den mit Kupfersulfat katalysierten — die Summa der beiden — des ursprünglichen und des zugesetzten — anzusetzen. Setzen wir den oben für $Cu'$ gefundenen Ausdruck in diese Formel ein, so erhalten wir für den Fall, dass negative Katalysatoren vorhanden sind, die Gleichung:

$$K_1 = K.\frac{k.CuN}{N} = \frac{K'}{N}.$$

Es wird nun im folgenden sehr bald gezeigt werden, dass in den meisten Fällen eine qualitative und in einigen eine quantitative Übereinstimmung mit diesen Ableitungen besteht.

## VIII. Verzögerung durch Mannit.

### 1. Wirkung des Mannits allein.

Es war nicht unsere Aufgabe, möglichst viele negative Katalysatoren auf ihre Wirkung hin zu untersuchen, wie es Bigelow getan hat, sondern wir nahmen es vor, an einem Fall, wie er durch die Mannitwirkung erzeugt wird, die Erscheinung möglichst vollständig zu studieren.

Als Katalysator wurde sowohl der käufliche Mannit (von Kahlbaum), als auch sorgfältig umkristallisiertes Präparat verwendet. Irgend eine Verschiedenheit der Wirkung ist hierbei nicht beobachtet worden. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir Mannit als Katalysator in der Normalreaktion verwenden. Nach der soeben entwickelten Theorie muss die Geschwindigkeitskonstante proportional der zugesetzten Menge sinken, also bei konstantem Mannitzusatz das Verhältnis der Konstante des Mannitversuchs zu der des gleichzeitigen Normalversuchs $K_M/K_{norm.}$ = konstant sein; dies wird durch folgende Tabelle 13 experimentell bestätigt.

Tabelle 13.

| $K_M$ | $K_{norm.}$ | $K_M / K_{norm.}$ |
|---|---|---|
| | $^1/_{100\,000}$-norm. Mannit. | |
| 26·9 | 58·5 | 0·46 |
| 16·0 | 34·0 | 0·47 |
| 24·5 | 56·0 | 0·44 |
| 10·1 | 17·5 | 0·58 |
| 10·3 | 20·1 | 0·51 |
| | $^1/_{50\,000}$-norm. Mannit. | |
| 14·0 | 71·0 | 0·197 |
| 4·5 | 20·1 | 0·224 |

$^1/_{20\,000}$-norm. Mannit.

| $K_M$ | $K_{norm.}$ | $K_M/K_{norm.}$ |
|---|---|---|
| 1·9 | 14·0 | 0·136 |

Die Versuche erstrecken sich auf acht Monate und sind mit verschiedenen Mannitpräparaten ausgeführt. Der Versuch mit $^1/_{20\,000}$ Mannitzusatz ergibt eine zu geringe Wirkung des Mannits. Doch sind bei einer so geringen Geschwindigkeit (die Hälfte in sechs Tagen umgesetzt) die Versuchsfehler zu gross; deswegen wurde auf Wiederholung dieser Versuche verzichtet[1]). Die Konstanten der Mannitversuche zeigen ein langsames Sinken, wenn man sie nach der ersten Ordnung berechnet; doch ergeben dieselben eine bessere Konstanz, als die für die zweite Ordnung berechneten, wie aus der Tabelle 14 zu ersehen ist.

Tabelle 14.

| | $^1/_{100\,000}$-norm. Mannit. | | | $^1/_{50\,000}$-norm. Mannit. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ in Stdn. | $A-x$ | $K_1$ | $K_2$ | $A-x$ | $K_1$ | $K_2$ |
| 0 | 13·67 | — | — | 13·94 | — | — |
| $^1/_2$ | 13·50 | 11·0 | 25·2 | 13·82 | (7·6) | (17·4) |
| $2^1/_2$ | 12·73 | 12·4 | 29·5 | 13·54 | 5·1 | 11·8 |
| 4 | 12·20 | 12·4 | 30·1 | 13·35 | 4·7 | 11·0 |
| $21^1/_2$ | 8·16 | 10·4 | 31·5 | 11·10 | 4·6 | 11·9 |
| 29 | 7·18 | 9·6 | 31·2 | 10·22 | 4·6 | 12·6 |
| 72 | 3·60 | 8·05 | 38·9 | 6·90 | 3·7 | 14·2 |
| | | Mittel $K_1 = 10·3$ | | | | $K_1 = 4·5$ |

**2. Kombination von Mannit und Kupfersulfat.**

Ein weiterer Raum für Variationen der zugesetzten Katalysatoren wurde dadurch geschaffen, dass wir eine beschleunigte Reaktion verzögerten, mit andern Worten, die Wechselwirkung zwischen genau bekannten Mengen des positiven und des negativen Katalysators studierten. Dass die doppelt katalysierten Versuche ziemlich gut zu reproduzieren sind, zeigen folgende, an zwei verschiedenen Tagen, aber mit gleicher Konzentration der Katalysatoren ausgeführten Versuche, wobei $K_n$ der Normalgeschwindigkeit am ersten Tage = 23·8, am zweiten = 29·2 war.

[1]) In der Konstanz des Verhältnisses bei gleichen Zusätzen liegt ein indirekter Beweis, dass die durch Destillation erzeugte Verzögerung nicht in Hineinschaffung negativer Katalysatoren besteht. Denn würde, bei dieser letzten Annahme, die verschieden stark negativ katalysierte Reaktion durch gleiche Zusätze in gleichem Verhältnisse verzögert werden, so würde es ein multiplikatives und nicht ein additives Verhalten der beiden Katalysatoren bedeuten.

Tabelle 15.

| | $10^{-6}$-norm. $CuSO_4$ + 1700.$10^{-6}$-norm. Mannit. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ in Stdn. | $(A-x)$ | $x$ in % | $K_2$ | $(A-x)$ | $x$ in % | $K_2$ |
| 0 | 13·68 | — | — | 13·80 | — | — |
| $^1/_2$ | 12·96 | 5·27 | (111·1) | 13·06 | 5·36 | (113·4) |
| 1 | 12·31 | 10·0 | 104·1 | 12·50 | 9·43 | 104·2 |
| $1^1/_2$ | 11·83 | 13·5 | 98·7 | 11·97 | 13·25 | 101·8 |
| 2 | — | — | — | 11·45 | 17·0 | 102·4 |
| 4 | 9·81 | 28·3 | 98·5 | 9·76 | 29·3 | 103·6 |
| $5^1/_2$ | 8·78 | 35·8 | 92·9 | 8·80 | 36·2 | 103·2 |

Die hier angeführten Konstanten $K_2$ sind nach der zweiten Ordnung berechnet, d. h. es ist angenommen, dass sowohl die Konzentrationsänderung des Sulfits, als auch die des Sauerstoffs auf die Geschwindigkeit von Einfluss ist, oder in Formel ausgedrückt $-\frac{dx}{dt} = K_{\text{kat.}} C_{SO_2} . C_{O_2}$, oder da die Konzentration beider Bestandteile von Anfang an gleich ist und auch um dieselbe Gröse abnimmt: $-\frac{dx}{dt} = K_{\text{kat.}} . C^2_{SO_2}$, was dann die einfache integrierte Formel ergibt[1]):

$$K_2 = \frac{x}{(A-x)A.t}.$$

Diese Berechnungsweise wurde vorgenommen, weil die Konstanten der ersten Ordnung bei allen doppelt katalysierten Versuchen sehr schnell mit der Zeit fielen. Da dennoch die Abnahme der Konzentration des Sauerstoffs für die Geschwindigkeit nicht massgebend war, so konnte man denken, die Abnahme der Konstanten sei dadurch bedingt, dass Kupfer erst allmählich von Sulfit gebunden werde. Doch ergaben die Versuche, in welchen eine vorher bereitete Mischung beider Katalysatoren angewandt wurde, dieselbe Abnahme der Konstanten. Es wurde leider der Versuch unterlassen, die Reihenfolge des Zusatzes noch zu variieren, wie es mit einem andern Katalysatorenpaar (Kupfer und Zinnsalz, siehe weiter unten) gemacht worden ist. Es ist offenbar eine sekundäre Reaktion vorhanden, durch die die Wirkung des Kupfers abgeschwächt wird. Deswegen wurde ein anderer Weg der Berechnung der Konstanten eingeschlagen, um dieselben kommensurabel mit den Konstanten der Normalversuche zu erhalten. Es wurden nur die Kon-

[1]) Die Berechnung wird sehr einfach, wenn man mittels Rechenstabes die umgesetzte Menge $x$ in Prozenten berechnet. Dann wird $A = 100$, und man kann die Tabelle für die Wheatstonesche Brücke für $x/(A-x)$ gebrauchen, wobei der gefundene Wert $= K_2 t$ ist. Es ist selbstverständlich, dass die Werte der Konstanten $K_2$ anders ausfallen, als die oben berechneten Werte von $K_1$. Auch sind diese beiden Konstanten inkommensurabel.

stanten erster Ordnung der ersten 2—3 Stunden, wo dieselben noch nicht zu sehr sinken, in Betracht gezogen und von denselben das arithmetische Mittel gezogen. Dieser Weg ist bei Reaktionen mit sekundären Störungen berechtigt.

Es wurde zunächst die Konzentration ermittelt, bei der sich die Wirkungen der beiden Katalysatoren aufheben. Bei mittlern Kupferkonzentrationen (5 bis $2 \cdot 10^{-8}$-norm. $CuSO_4$) war die erforderliche Mannitmenge ungefähr 1800 Mole Mannit auf 1 Mol $CuSO_4$. Somit ist der Mannit, der von Bigelow als einer der stärksten Katalysatoren bezeichnet worden ist, nur sehr schwach im Verhältnis zu Kupfer. Kommen wir auf unsere Erklärungsweise zurück, so wird nur höchstens $^1/_{1800}$ des zugesetzten Mannits mit Kupfer eine Verbindung bilden, was unsere Hypothese plausibel macht.

Eine nächste Frage war, wie verändert sich die Geschwindigkeitskonstante bei konstant gehaltener Mannitmenge und variierten Kupfermengen. Dieselbe wird durch die Tabelle 16 beantwortet:

Tabelle 16.

| Datum | Zusatz in Molen | | $K_{kat.}$ | $K_{norm.}$ | $K_{kat.}/K_{norm.}$ | $Cu$-Zusatz | Wirkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mannit | $CuSO_4$ | | | | | |
| 13. Nov. | $10^{-4}$ | $1.10^{-8}$ | 16·0 | 48·0 | 0·33 | 1 | 1 |
| | | $5.10^{-8}$ | 41·9 | 48·0 | 0·87 | 5 | 2·6 |
| 14. Nov. | „ | $5.10^{-8}$ | 49·9 | 57·0 | 0·87 | | |
| | | $10.10^{-8}$ | 69·0 | 57·0 | 1·21 | 10 | 3·63 |

Die Versuche sind an zwei Tagen bei verschiedener Normalgeschwindigkeit ausgeführt. Da jedoch für die zwei mittlern Versuche derselbe Wert $K_k/K_{norm.}$ gefunden wurde, so ist die ganze Reihe vergleichbar. Es stellt sich nun heraus, dass die Wirkung nicht proportional dem Zusatz wächst, wie es in den durch Kupfer allein katalysierten Versuchen gefunden wurde, sondern ungefähr proportional der Quadratwurzel des Zusatzes. Auf die letztere Beziehung kann man kein zu grosses Gewicht legen, da die Versuche nicht sehr gut reproduzierbar sind. Das qualitative Verhalten aber stimmt sehr gut mit der angenommenen Theorie. Denn würde sich der Dissociationsgrad der hypothetischen Verbindung bei Zusatz von Kupfer nicht ändern, so würde die Wirkung proportional der zugesetzten Kupfermenge sein. Die Änderung derselben kann aber nur darin bestehen, dass bei grösserm Zusatz ein grösserer Anteil des Kupfers gebunden wird, was dem obigen Verhältnis entspricht[1]).

[1]) Dr. Luther machte mich darauf aufmerksam, dass, wenn die obige Verbindung ($Mann.Cu_2$) ist, das oben gefundene Verhältnis der Quadratwurzeln daraus folgt.

Nicht weniger Interesse gewährt auch der Fall, wo bei einem gleichbleibenden Verhältnis zwischen Kupfer und Mannit die absolute Menge des Katalysators in sehr weiten Grenzen variiert wurde. Die erhaltenen Konstanten sind in der Tabelle 17 angegeben, und zwar sind nur die in einer horizontalen Reihe eingetragenen Versuche vergleichbar, die an einem Tage ausgeführt worden sind.

Tabelle 17.

Zusatz 1 Mol $CuSO_4$ auf 1800 Mole Mannit.

| | Mole Mannit: Mole $SO_3$ = | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 : 500 | 1 : 100 | 1 : 12·5 | 1 : 10 | 1 : 2·5 | 1 : 1·25 | 1 : 0·1 |
| $CuSO_4$: | $4.10^{-9}$ | $2.10^{-8}$ | $16.10^{-8}$ | $2.10^{-7}$ | $8.10^{-7}$ | $1{\cdot}6.10^{-6}$ | $2.10^{-5}$ |
| Relative Mengen $CuSO_4$: | 1 | 5 | 40 | 50 | 200 | 400 | 5000 |
| I. Reihe: | — | 27·5 | — | 37·2 | — | 31·9 | 11·2 |
| II. „ | 24·7 | 43·5 | 45·9 | — | 43·1 | 29·0 | — |
| III. „ | 24·6 | 38·7 | (31·1) | — | 43·7 | 24·2 | — |

Sehen wir von dem eingeklammerten Versuch ab, der sicher durch zufällige Verunreinigung beeinflusst war, so ergibt uns die Tabelle, dass die Konstanten im allgemeinen verschieden sind, und zwar von der kleinsten absoluten Konzentration an in einem grossen Gebiete (von 1 bis 200 *Cu*) steigen, während sie dann ziemlich schnell sinken. Dieses langsame Steigen steht völlig im Einklang mit den gemachten theoretischen Voraussetzungen, da in konzentrierten Lösungen einer teilweise gespaltenen Verbindung die absolute Menge der Spaltungsprodukte — hier des wirksamen Kupfers — mit der Konzentration immer zunimmt. Somit würde unsere Betrachtungsweise für das Gebiet der „katalytischen" Konzentrationen ihre Geltung behalten, während sie dort aufhört, wo die Menge des Mannits die Menge des Sulfits übersteigt (1·5, resp. 18 g Mannit auf 1 g Sulfit). In diesem letzten Bereich können auch direkte Hemmungen der Reaktionsfähigkeit des Sulfits durch das Mannit angenommen werden. In allen mitgeteilten Versuchen war die Menge des Mannits so gross gewählt, dass die Wirkung des Kupfers zum grössten Teil aufgehoben war. Versucht man, nur geringe Zusätze von Mannit anzuwenden, so fällt die Wirkung in den Bereich der Versuchsfehler. Selbst bei 10—20facher Menge Mannits ist die Wirkung noch zu unregelmässig, um gemessen zu werden, wie es die folgende Tabelle 18 ergibt:

---

Indes stimmt diese Beziehung in andern Versuchsreihen nicht, so dass die grossen Versuchsfehler eine Bestimmung der Formel des Komplexes unmöglich machen.

Tabelle 18.

| $CuSO_4$ | Mannit | Verhältnis | $K_1$ |
|---|---|---|---|
| $2.10^{-7}$ | 0 | 1 : 0 | 2226 |
| „ | $2.10^{-6}$ | 1 : 10 | 1714 |
| „ | $4.10^{-6}$ | 1 : 20 | 1917 (!) |

Diese Unregelmässigkeit der erhaltenen Konstanten finden wir auch in der dritten Spalte der folgenden Tabelle 19, wo das Verhältnis des Kupfers zu Mannit schon 1 : 360 beträgt. Zur Erläuterung dieser Tabelle, welche eine Versuchsreihe mit Variation der Mengen beider Katalysatoren darstellt, mag folgendes Schema dienen: Wenn, in Molen gerechnet, $a\,CuSO_4$ ungefähr $b$ Mannit kompensiert, so waren die angewandten Mengen:

$CuSO_4 = 100a$ + Mannit $= 200b$, $100b$, $20\ b$,
$CuSO_4 = 10a$ + Mannit $= 20b$. $10b$, $2\ b$,
$CuSO_4 = a$ + Mannit $= 2b$, $b$, $0{\cdot}2b$.

Es wurden zwei Versuchsreihen gemacht, in welchen das Wasser ziemlich gleich war. Jede Versuchsreihe enthielt neun Versuche in vollkommen gleich behandelten Flaschen; die Ausführung derselben geschah in der Art, dass zunächst alle Flaschen mit dem sauerstoffhaltigen Wasser gefüllt wurden, dann das Kupfersulfat in alle Flaschen einpipettiert und schliesslich der Mannit eingetragen wurde, wobei nach jeder Eintragung die Flaschen umgeschüttelt wurden. Endlich (etwa 1 Stunde nach dem *Cu* und $^1/_2$ Stunde nach dem Mannit) wurde das Sulfit eingetragen und nach üblicher Weise titriert. Aus den analogen Versuchen beider Reihen wurde das Mittel gezogen. Wie man sieht, differieren am meisten diejenigen Versuche, die die grössten Konstanten haben, also einen relativ geringen Mannitzusatz, wie es auch oben hervorgehoben wurde.

Tabelle 19.

| Reziproke Mengen Mannits: | 1 | 2 | 10 |
|---|---|---|---|
| $2.10^{-6}\ CuSO_4$ | $3{\cdot}6.10^{-3}$ Mannit | $1{\cdot}8.10^{-3}$ Mannit | $0{\cdot}36.10^{-3}$ Mannit |
| 1. Tag: $K_1$ = | 3·2 | 7·8 | 64·2 |
| 2 Tag: $K_1$ = | 2·9 | 7·7 | 58·7 |
| Mittel | 3·15 | 7·75 | 61·45 |
| Verhältnis der $K_1$ | 1 : | 2·5 : | 19·6 |
| $2.10^{-7}\ CuSO_4$ | $3{\cdot}6.10^{-4}$ Mannit | $1{\cdot}8.10^{-4}$ Mannit | $0{\cdot}36.10^{-4}$ Mannit |
| 1. Tag: $K_1$ = | 17·3 | 60·9 | 379 |
| 2. Tag: $K_1$ = | 19·1 | 30·8 | 222 |
| Mittel | 18·2 | 45·8 | 300·5 |
| Verhältnis der $K_1$ | 1 : | 2·5 : | 16·8 |

| Reziproke Mengen Mannits: | 1 | 2 | 10 |
|---|---|---|---|
| $2.10^{-8}$ $CuSO_4$ | $3{\cdot}6.10^{-5}$ Mannit | $1{\cdot}8.10^{-5}$ Mannit | $0{\cdot}36.10^{-5}$ Mannit |
| 1. Tag: $K_1$ = | 14·0 | 29·5 | 50·0 |
| 2. Tag. $K_2$ = | 11·4 | 33·3 | 84·4 |
| Mittel | 12·7 | 31·4 | 67·2 |
| Kontrollversuche: | | (23·0) | (63·2) |
| Verhältnis der $K_1$ | 1 : | 2·5 : | 5·3 |

Wenn wir die Versuche in einer vertikalen Reihe betrachten, so erhalten wir dasselbe Maximum bei mittlern Konzentrationen, wie wir es in der analogen Tabelle 17 gefunden haben, wo es auch eine Deutung erhielt. Betrachten wir nun die horizontalen Reihen, die die mit gleichem Kupferzusatz und variiertem Mannitzusatz ausgeführten Versuche enthalten. Aus unserer oben aufgestellten Formel $Cu' = k\frac{CuM}{M}$ ergibt sich, dass, wenn $Cu$ konstant und $M$ vermindert wird, die Wirkung entgegengesetzt proportional der Mannitmenge sein muss. Ausserdem aber wird sich bei Verdünnung der Dissociationsgrad nur in dem Sinne ändern, dass derselbe bei abnehmender Mannitmenge relativ wächst; und tatsächlich sehen wir, dass in den beiden ersten Reihen die Wirkung stärker als die Abnahme der Mannitkonzentration ist. Nur die letzte Zahl in der dritten Reihe gibt eine starke Abweichung. Dass diese Abweichung nicht von Versuchsfehlern stammt, wurde durch eigens dazu angestellte Versuche erwiesen, deren Resultat in den eingeklammerten Zahlen wiedergegeben ist. Die Ursache der Abweichung wird in den überaus kleinen Mengen der angewandten Katalysatoren zu suchen sein.

Fassen wir nun die tatsächlichen Ergebnisse dieses Kapitels in kurzen Sätzen zusammen.

1. Gleiche Zusätze von Mannit zu der Normalreaktion verzögern sie auf denselben Bruchteil.

2. Zur Kompensation der Wirkung von 1 Mol Kupfersulfat sind ungefähr 1800 Mole Mannit erforderlich.

3. Beim gleichen Verhältnis der beiden Katalysatoren, aber veränderlicher absoluter Menge steigt die Geschwindigkeit zunächst bei vergrössertem Zusatz. Sie sinkt aber wieder, sobald die Menge des Mannits ungefähr gleich der des Sulfits genommen wird.

4. Wird bei konstant gehaltener Mannitmenge die Kupfermenge vergrössert, so steigt die Geschwindigkeit nicht proportional der zugesetzten Kupfermenge, sondern langsamer.

5. Bei konstant gehaltener Kupfermenge und abnehmender Mannitmenge steigt die Geschwindigkeit schneller, als proportional diesen Mengen.

6. Nur bei relativ grossem Überschuss des Mannits sind reproduzierbare Resultate zu erhalten.

## IX. Verzögerung durch Zinnsalze.

### 1. Wirkung von Zinnsalzen.

Während die Untersuchung Bigelows eine grosse Fülle negativer Katalysatoren unter den organischen Verbindungen aufweist, fehlt es vollkommen an anorganischen Katalysatoren dieser Art. Zwar fand ich, dass einige Stickstoffverbindungen negativ katalysierten[1]), doch waren die Wirkungen nicht erheblich. Ich glaubte, im Kaliumchloroplatinat (siehe oben Kapitel VI) einen negativen Katalysator gefunden zu haben, doch bestand die Wirkung desselben in einer Anfangsverzögerung, die dann in Beschleunigung überging. Da ich die katalytische Wirkung mit den Eigenschaften der Elemente, mehrere Oxydationsstufen zu bilden, in Zusammenhang bringen wollte, prüfte ich unter andern auch das Zinnchlorür auf sein Verhalten zu der betreffenden Reaktion. Es stellte sich heraus, dass ein Zusatz von $^1/_{10000}$-norm. $SnCl_2$ die Reaktion praktisch zum Stillstand brachte und $^1/_{100000}$ Mol sehr geringe Geschwindigkeit ergab. Eine Schwierigkeit bei Anwendung von Zinnchlorür bestand darin, dass dasselbe nicht vollständig klare Lösungen lieferte und dadurch die Reproduktion der Versuche sehr erschwerte. Deswegen benutzte ich Zinntetrachlorid, dessen abgewogene Menge ich zunächst mit der ungefähr dreissigfachen Menge Wassers verdünnte und die so erhaltene klare Lösung unmittelbar vor den Versuchen auf die entsprechende Konzentration verdünnte. Es ergab sich, dass die konzentrierte Lösung nach ein bis zwei Wochen an Wirksamkeit ein wenig abnahm. Es wurde keine Konzentrationsreihe mit Zusatz von Zinnchlorid ausgeführt, da, wie ich es im Anfang des vorigen Kapitels bereits erwähnt habe, die Versuche mit grössern Zusätzen so langsam verlaufen, dass man einen genügendern Umsatz nicht abwarten kann. Anderseits wird bei zu geringen Mengen die Wirkung zu unregelmässig. Die an verschiedenen Tagen ausgeführten Versuche mit demselben Zinnzusatz ergaben eine geringere Konstanz, wie die Mannitversuche. Der vierte Versuch der Tabelle 20, in welchem die Wirkung am stärksten war, ist mit frisch destilliertem Zinnchlorid ausgeführt.

[1]) Dasselbe hat auch gleichzeitig Young, loc. cit., festgestellt.

Tabelle 20.

Zusatz: $4.10^{-6}$-norm. $SnCl_4$.

| $K_{Sn}$ | $K_{norm.}$ | $K_{Sn} / K_{norm.}$ |
|---|---|---|
| 3·3 | 12·9 | 0·256 |
| 4·2 | 15·0 | 0·280 |
| 5·4 | 18·8 | 0·287 |
| 3·0 | 15·8 | 0·190 ($SnCl_4$ frisch |
| 8·6 | 36·7 | 0·234 destilliert!) |
| 4·3 | 19·5 | 0·220 |

Es ist leicht einzusehen, dass auch hier die gewählte Funktion $K_{kat.}/K_{norm.}$ den besten Ausdruck für die Wirksamkeit des Katalysators liefert.

**2. Kombination von Kupfersulfat und Zinnchlorid.**

Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche wurden nach demselben Schema, wie die doppelt katalysierten Kupfer-Mannitversuche angestellt. Es stellte sich heraus, dass die Wirkung des Zinnchlorids viel unregelmässiger war, so dass die Zahl der ungültigen Versuche im Vergleich mit den Mannitversuchen bedeutend grösser war. Die Ursache hiervon liegt einerseits in der grössern Wirksamkeit des Zinns[1]), durch welche das Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen bedingt war, anderseits in der bekannten Unbeständigkeit desselben, die sich in Trübung und Ausfällung kolloidaler Zinnsäure äusserte. Dennoch war es möglich, durch mehrmalige Wiederholung der Versuche einigermassen konstante Resultate zu erhalten. Eine Gewähr für die Reproduzierbarkeit der Wirkung gibt die Tabelle 21, welche zwei gleichzeitige, mit gleichen Katalysatormengen versetzten Versuche wiedergibt.

Tabelle 21.

Zusatz: $2.10^{-7}$-norm. $CuSO_4$ + $4.10^{-6}$-norm. $SnCl_4$.

| $t$ | $Cso_2$ | $K_1$ | $Cso_2$ | $K_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 13·13 | — | 13·32 | — |
| ½ | 12·58 | 37·2 | 12·72 | 40·0 |
| 1 | 12·04 | 37·7 | 12·20 | 38·1 |
| 1½ | 11·58 | 36·4 | 11·72 | 37·0 |
| 3½ | 10·05 | 33·2 | 10·00 | 35·6 |
| 5 | 8·90 | 33·8 | 8·90 | 35·0 |
| 6 | 8·13 | 34·7 | 7·99 | 35·0 |
| | | $K_1 = 35·5$ | | $K_1 = 36·8$ |

Diese Übereinstimmung ist für unsere Reaktion sehr befriedigend.

[1]) In der Zukunft soll der Kürze halber für Zinnchlorid der Ausdruck „Zinn" gebraucht werden, ebenso für Kupfersulfat „Kupfer", da dabei keine Missverständnisse entstehen können.

Anderseits zeigen die beigefügten Konstanten erster Ordnung nur geringes Sinken, welches vollkommen zu vernachlässigen ist. Auch bei beschleunigten Versuchen verhalten sich die Konstanten nicht anders, wie z. B. der folgende mit Zusatz $4.10^{-7}$ $CuSO_4$ und $4.10^{-6}$ $SnCl_4$ ausgeführte Versuch es beweist:

Tabelle 22.

| $t$ in Stdn. | 0 | 1/4 | 1/2 | 3/4 | 1 | 1 1/4 | 1 1/2 | 3 | 3 1/2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CsO_2$ | 13·09 | 11·95 | 10·81 | 9·91 | 9·01 | 8·29 | 7·64 | 4·62 | 3·92 |
| $x$ in % | — | 8·7 | 17·4 | 24·3 | 31·2 | 36·7 | 41·7 | 64·7 | 70·0 |
| $K_1$ | | 157·6 | 166·0 | 160·9 | 162·1 | 158·6 | 155·8 | 150·7 | 150·0 |

Somit war die Konstante nach 70% Umwandlung nur um 6—7% gesunken, was selbst beim alleinigen Zusatz von Kupfersulfat nicht immer der Fall war. Die zunächst angestellten Versuche mit Zinn und Kupfer ergaben ein ganz sonderbares Verhältnis der Geschwindigkeit zur zugesetzten Menge, wie die Tabelle 23 zeigt.

Tabelle 23.

Zusatz: $4.10^{-6}$-norm. $SnCl_4$ + var. $CuSO_4$.

| $Cu$ in Molen | 0 | $2.10^{-8}$ | $5.10^{-8}$ | $2.10^{-7}$ | $4.10^{-7}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Verhältnis $Cu : Sn$ | | 1 : 200 | 2·5 : 200 | 10 : 200 | 20 : 200 |
| I. Reihe: $K_1$ = | 3·3 | 4·2 | 5·1 | — | 174 |
| II. Reihe: $K_1$ = | — | — | 6·3 | 37·7 | 106·3 |
| III. Reihe: $K_1$ = | 5·4 | — | — | 58·0 | 161·9 |

Bei geringen Kupfermengen war die Wirkung des Kupfers fast unbemerkbar, während dieselbe dann bei grössern Konzentrationen unverhältnismässig schnell wuchs. Doch ergab es sich, dass dieses Verhalten nur auftritt, wenn wir die Katalysatoren in der Reihenfolge in das sauerstoffhaltige Wasser eintragen, dass zuerst Zinn, dann Kupfer zugesetzt wird. Verändert man diese Reihenfolge, wie es in allen nächsten Versuchen geschah, so erhält man gleichmässigere Wirkung bei verschiedenen Konzentrationen. Es wurde von nun an zuerst die Kupfersulfatlösung in das Wasser eingetragen, dieselbe durch Umschütteln vermischt und dann in gleicher Weise Zinnchlorid zugesetzt. Die am häufigsten angewandte Konzentration der Zinnsalzlösung war $^4/_{1\,000\,000}$ Mol im Liter: dieselbe genügte zu fast vollständiger Kompensation einer $2.10^{-7}$-norm. Kupfersalzlösung. Somit wäre Zinn 20—25 mal schwächer als Kupfer und etwa 150—160 mal stärker als Mannit. Ein so starke verzögernde Wirkung ist noch niemals bei dieser Reaktion beobachtet worden. Selbst Young, dessen Abhandlung[1]) hauptsächlich in der Er-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 297.

forschung der minimalsten wirksamen Spuren von Alkaloiden — in Anwesenheit erheblicher Menge von Alkali — besteht, hat diese Grenze nicht erreicht. Denn es genügt noch die Konzentration $2.10^{-7}$ Mole $SnCl_4$ im Liter, um die durch $2.10^{-8}$ Mol $CuSO_4$ beschleunigte Reaktion um mehr als die Hälfte zu verzögern. Die Gewichtsmenge des Salzes in 1 ccm der Lösung beträgt $5.10^{-10}$ g. Bredig[1]) hat, um eine ähnliche Wirkung bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Platin zu erzielen, den Zusatz von $10^{-9}$ g Blausäure gebraucht, d. h. die doppelte Gewichtsmenge oder fast die zwanzigfache Molenzahl von der oben erwähnten.

Ebenso, wie wir bei Mannit gefunden haben, wird die verzögernde Wirkung auch bei der Zinnsalzkatalyse erst regelmässig, wenn die Konzentration des Zinns ziemlich gross im Verhältnis zu der des Kupfers wird. Bei der doppelten Konzentration des Zinns ist die Wirkung nur sehr gering und unregelmässig, wie wir es weiter sehen werden. Die Versuche mit konstanter Zinn- und variierter Kupferkonzentration ergaben, dass bei nicht zu grosser Variation der letztern (1 : 2 : 8) die Konstanten annähernd proportional den Kupferkonzentrationen sind, wie es aus der Tabelle 24 ersichtlich ist.

Tabelle 24.

| $SnCl_4$ = | | | 4.10⁻⁶-norm. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuSO_4$ = | | | 5.10⁻⁸ | 2.10⁻⁷ | 4.10⁻⁷ |
| Verhältnis: | | | 1 : 80 | 1 : 20 | 1 : 10 |
| I. Reihe: | $K_1$ | gef. | 6·8 | 33·2 | 58·5 |
| | | ber. | — | 27·2 | 54·4 |
| II. Reihe: | $K_1$ | gef. | 12·8 | (26·0) | 100·7 |
| | | ber. | — | 51·2 | 102·4 |
| III. Reihe: | $K_1$ | gef. | — | 32·1 | 66·5 |
| | | ber. | — | — | 64·2 |

Der eingeklammerte geringe Wert ist wohl durch eine zufällige Verzögerung bedingt. Die Tabelle enthält drei Versuchsreihen, die in horizontalen Zeilen angebracht sind. Die unter jeder Reihe stehenden Werte sind unter Annahme der Proportionalität zwischen der Kupfermenge und den Konstanten berechnet. Somit tritt hier ein Gegensatz zu der Mannitwirkung hervor. Denn aus der analogen Tabelle 16 sieht man, dass die Wirkung des Mannits bei zunehmender Kupferkonzentration relativ geringer wird, während hier eine angenäherte Proportionalität oder ein ganz geringes Steigen der Konstanten besteht.

Endlich wurde auch eine Versuchsreihe mit variierten Kupfer- und Mannitkonzentrationen nach dem Schema ausgeführt:

[1]) Loc. cit.

$CuSO_4 = 100a + SnCl_4 = 100b$, 50 $b$, 10 $b$,
$CuSO_4 = 10a + SnCl_4 = 10b$, 5 $b$, $b$,
$CuSO_4 = a + SnCl_4 = b$, 0·5$b$, 0·1$b$.

wo $10a$ $CuSO_4$ und $10b$ $SnCl_4$ einander annähernd kompensierten. Das Ergebnis, wie es in der Tabelle 25 geschildert ist, kann nur zu qualitativen Schlüssen benutzt werden.

Tabelle 25.

| Verhältnis $Cu : Sn$ | 1 : 20 | 1 : 10 | 1 : 2 |
|---|---|---|---|
| $CuSO_4 = 2.10^{-6}$; $SnCl_4 =$ | $40.10^{-6}$ | $20.10^{-6}$ | $4.10^{-6}$ |
| $K_1 =$ | 30·1 | 67·3 | 1800 |
| $CuSO_4 = 2.10^{-7}$; $SnCl_4 =$ | $40.10^{-7}$ | $20.10^{-7}$ | $4.10^{-7}$ |
| $K_1 =$ | 12·3 | 37·3 | 848 |
| $CuSO_4 = 2.10^{-8}$; $SnCl_4 =$ | $40.10^{-8}$ | $20.10^{-8}$ | $4.10^{-8}$ |
| $K_1 =$ | 38·3 | 60·1 | (131) |

Zunächst sei erwähnt, dass der letzte eingeklammerte Wert der Konstante schon fast der reinen Kupferwirkung zukommen würde, so dass das Zinnchlorid in der angewandten Konzentration als unwirksam anzusehen ist. Sieht man von diesem Wert ab, so folgt aus der Betrachtung der vertikalen Reihen, dass bei gleichbleibendem Verhältnis der beiden Katalysatoren bei der mittlern Konzentration des Kupfers ein ausgesprochenes Minimum liegt. Die Betrachtung der beiden ersten horizontalen Reihen ergibt ein starkes und unregelmässiges Ansteigen der Konstanten mit der Konzentrationsverminderung des Zinnchlorids. Die schon oben erwähnte Unregelmässigkeit bei der relativ zu geringen Zinnmenge tritt hier besonders stark auf. In der Fig. 4, die die Verhältnisse veranschaulichen soll, sind als Ab-

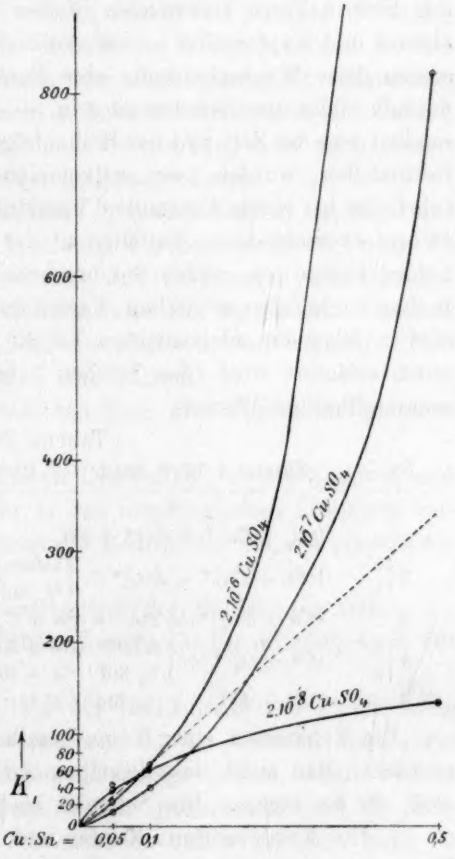



Fig. 4.

scissen die Verhältnisse von Kupfer und Zinn, als Ordinaten die gefundenen Konstanten aufgetragen. Die punktierte Linie gibt die Konstanten unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen der Konzentration und der Wirkung des Zinnchlorids wieder.

### 3. Einfluss der Zusatzart und -reihenfolge.

Die grossen Abweichungen der Versuche, die zwar mit denselben Mengen der beiden Katalysatoren, aber an verschiedenen Tagen und unter etwas verschiedenen Zusatzbedingungen ausgeführt waren, machten die Untersuchung dieser doppelt katalysierten Reaktion sehr mühsam und wenig ausgiebig. Anderseits traten in vielen Fällen so gute Übereinstimmungen auf, dass eine gewisse Gesetzmässigkeit der Zinnwirkung nicht abgesprochen werden konnte. Dass ein gewisser Vorgang zwischen den vier in Frage kommenden Stoffen — dem Sulfit, Sauerstoff, Zinnchlorid und Kupfersulfat — sich vollzieht, war sicher anzunehmen, doch schien diese Wechselwirkung eine Funktion sehr vieler Variablen und deshalb völlig unentwirrbar zu sein. — Um die Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Zeit und der Reihenfolge des Zusatzes der Katalysatoren festzustellen, wurden zwei vollkommen analoge Versuchsreihen ausgeführt, die bei einem konstanten Verhältnisse von Kupfersulfat und Zinnchlorid verschiedene Variationen der Zusatzbedingungen aufweisen. Leider konnte ich, wegen der beschränkten Zahl der Versuche in einer Reihe, nicht alle möglichen Variationen vornehmen. Die Ergebnisse sind in folgender schematischen Tabelle 26 zusammengefasst, die weiter unten erläutert wird (das Zeichen * bedeutet „umgeschüttelt", $O_2$ das sauerstoffhaltige Wasser).

Tabelle 26.

| Nr. | Zusatz: $4.10^{-6}$ $SnCl_4 + 2.10^{-7}$ $CuSO_4$ | 1. Tag | 2. Tag |
|---|---|---|---|
| | | $K_1$ | $K_2$ |
| 1 | $[(O_2 + Cu)^* + Sn]^* + SO_2$ | — | 21·0 |
| 2a | $[(Sn + Cu)^* + SO_2]^* +$ sofort $O_2$ | 16·2 | 23·8 |
| 2b | $[(Sn + Cu)^* + SO_2]^* +$ ¾ Std. $O_2$ | 15·7 | 25·3 |
| 3 | $(Cu + SO_2)^*$ (½ Std.) + $(Sn + O_2)^*$ (1 Std.) | 9·0 | 17·6 |
| 4a | $(Cu + O_2)^*$ + sofort $(Sn + SO_2)^*$ | 24·0 | 70↘36 |
| 4b | $(Cu + O_2)^*$ + ¾ Std. $(Sn + SO_2)^*$ | 23↘7 | 75↘45 |
| 5 | $[(Sn + SO_2)^*$ + (½ Std.) $Cu]^*$ + sofort $O_2$ | — | 250 |

Die Konstanten einer Versuchsreihe sind in einer vertikalen Reihe geordnet. Man sieht, dass dieselben am zweiten Tage alle etwas grösser sind, als am ersten. Das Schema, nach den Zeilen gelesen, bedeutet:

1. Die Katalysatoren: Kupfer und Zinn direkt ins sauerstoffhaltige Wasser eingegeben, jedesmal umgeschüttelt; dann das Sulfit eingetragen.

Dies ist die gewöhnliche Weise, die einen mittlern Wert der Konstante ergibt.

2. Die beiden Katalysatoren mit Sulfit in der Reihenfolge *Sn, Cu ... $SO_2$* vermischt, und dann 2a. — sofort nach der Vermischung, 2b. — nach $^3/_4$ Stunden ins Wasser eingetragen. Die Konstanten dieser beiden Versuche unterscheiden sich wenig voneinander; auch sind sie nicht viel grösser, als die Konstante 1.

3. Die Lösung Kupfer + Sulfit vor $^1/_2$ Stunde bereitet, das Zinn 1 Stunde vorher ins Wasser eingetragen und umgeschüttelt. Diese Konstanten sind am kleinsten und differieren ziemlich stark untereinander.

4. Kupfersulfat direkt ins Wasser eingetragen und umgeschüttelt. Das Zinnsalz mit Sulfit vermischt und a. — sofort, b. — nach $^3/_4$ Stunden ins Wasser eingetragen. Diese Versuche weisen viel grössere Werte der Konstanten auf; gleichzeitig aber verläuft der Vorgang in den meisten Fällen mit einer starken Abnahme der Geschwindigkeit (angedeutet durch die Pfeile). Auch hier macht es keinen wesentlichen Unterschied, ob die Zinnsulfitlösung sofort nach der Vermischung oder nach einiger Zeit in das sauerstoffhaltige Wasser eingetragen wird.

5. Zinn mit Sulfit vermischt, nach $^1/_2$ Stunde Kupfer zugesetzt und sofort ins Wasser eingetragen. In diesem Versuch ist die Wirkung des Zinns am schwächsten. Die Versuche sind vollkommen unzureichend, um auf ihnen irgend eine Erklärungsweise zu begründen. Dennoch lassen sie einige Regeln aufstellen, die vielleicht bei weiterer Erforschung dieses Gebietes von Nutzen sein können.

1. Die etwaige Reaktion zwischen Zinn und Kupfer erfolgt sofort (2a, 2b).

2. Es macht keinen wesentlichen Unterschied, ob die Katalysatoren im sauerstoffhaltigen Wasser oder in den ursprünglichen Lösungen vermischt werden. Im ersten Fall muss die Reihenfolge *Cu, Sn* eingehalten werden (1., 2.).

3. Wird einer der Katalysatoren mit der Sulfitlösung stehen gelassen, so wird seine Wirkung abgeschwächt (3. für Kupfer, 4., 5. für Zinn).

Wir haben es unterlassen, bei der Betrachtung der Zinnwirkung irgend welche Erklärungen zu versuchen, da das Material dazu nicht ausreicht. Es lässt sich nur allgemein aussagen, dass, wenn Verbindungen zwischen den vorhandenen Stoffen anzunehmen sind, die Wirkung des Zinns nicht in der Bindung des Sulfits bestehen kann — denn dazu würde seine Menge nicht ausreichen —, sondern entweder

in einer Bindung des Kupfers oder der Bildung eines Kupfer-Zinnsulfitkomplexes besteht. Ein direkter Nachweis desselben ist von mir nicht versucht worden.

## X. Andere negativ und sowohl positiv wie negativ wirkende Katalysatoren.

### 1. Wirkung der Alkalien.

Nachdem wir die beiden typischen negativen Katalysatoren ausführlich behandelt haben, erübrigt es uns noch, die Ergebnisse mitzuteilen, die durch Zusatz anderer Stoffe erzielt worden sind.

Es war besonders interessant, die Wirkung der Zunahme des Hydroxylions und des Wasserstoffions auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren. Schon Bigelow[1]) hat gefunden, dass kleine Quantitäten von Alkali verzögernd wirken und sich zu der Mannitwirkung addieren. Es wurde gefunden, dass die Wirkung der Natronlauge — aus Natrium mit Versuchswasser bereitet — eine schwach verzögernde war, ungefähr vier- bis fünfmal schwächer, als die des Mannits. Bei einem Zusatz von $^1/_{10000}$-normalem $NaOH$ war $\frac{K_1}{K_{\text{norm.}}} = \frac{5{\cdot}2}{32} = \frac{1}{6}$ gefunden worden.

Bei der Konzentration $^1/_{100000}$-norm. war die Wirkung sehr gering, so dass dieselbe in den Bereich der Versuchsfehler fiel. Es scheint jedoch keine stetige Beziehung zwischen der Konzentration des Natriumhydroxyds und der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestehen, denn schon beim Zusatze von $^1/_{2000}$-norm. $NaOH$ tritt die merkwürdige Erscheinung auf, dass gleich im Anfang der Reaktion eine Menge Sulfits sich umsetzt, dann aber die Reaktion stark verzögert wird. Dieselben Erscheinungen treten bei kombinierten Versuchen ($CuSO_4 + NaOH$) auf. Doch werden sie erst deutlich, wenn die Menge der Natronlauge einen beträchtlichen Teil der Sulfitmenge ausmacht (5—14%), also ausserhalb des eigentlichen katalytischen Bereichs. Wenn man von dieser anfänglichen Beschleunigung absieht[2]), so brauchte man zur Kompensation $2.10^{-8}$-norm. Kupfersulfat ungefähr $^1/_{2000}$-norm. Natronlauge, d. h. 25000 Mole Natron auf 1 Mol $CuSO_4$. Es ist merkwürdig, dass Young[3]), der mit $^1/_{40}$—$^1/_{10}$-norm. Natronlauge arbeitete, keinen wesentlichen Einfluss bei alleinigem Zusatz derselben beobachtet hat.

[1]) Loc. cit.

[2]) Dieselbe ist leicht zu erklären, wenn man eine kleine Verunreinigung der Natronlauge mit Ferrosalz annimmt. Aus einer Überschlagsrechnung ergibt sich, dass auf ein Mol $NaOH$ $^1/_{20000}$ Mol Ferrosalz kommen würde, um die gegebene Wirkung zu erzielen. Leider konnten Kontrollversuche nicht mehr ausgeführt werden.

[3]) Loc. cit.

Eine schwache verzögernde Wirkung wurde auch bei Zusatz von Natriumkarbonat beobachtet. $^1/_{1000}$ Mol Natriumkarbonat ergab: $\frac{K_1}{K_{norm.}} = \frac{6{\cdot}2}{30{\cdot}3}$, also Verzögerung und das Fünffache. Somit wirkt Natriumkarbonat etwa zwölfmal schwächer, als Natriumhydroxyd.

### 2. Wirkung der Säuren.

Bei der Verbesserung der Methode wurde auch der Einfluss des Zusatzes von Kohlensäure untersucht, und es ergab sich, dass dieselbe die Reaktion beschleunigt. Eine mit verschiedenen Konzentrationen ausgeführte Versuchsreihe lieferte ein merkwürdiges Verhalten der Reaktionskonstante bei verschiedenen Zusätzen. Die kohlensaure Lösung wurde durch lange andauerndes Sättigen von Versuchswasser in Jenenser Flasche bei 0° mit sorgfältig gereinigter Kohlensäure dargestellt. In der Tabelle 27 wurden die Konzentrationen unter der Voraussetzung berechnet, dass diese Lösung gesättigt war. Es stellte sich heraus, dass ein geringer Zusatz die Reaktion beschleunigt, ohne ihre Ordnung zu verändern. Die Beschleunigung nimmt mit Vergrösserung des Zusatzes zu, erreicht ein Maximum, und bei noch grösserm Zusatz sinkt sie mit der Zunahme der Kohlensäurekonzentration. Gleichzeitig mit dieser verzögernden Wirkung tritt die merkwürdige Erscheinung auf, dass die Konstanten ziemlich rasch und regelmässig sinken. Dies Verhalten ist aus der Tabelle 27 ersichtlich.

Tabelle 27.

| | $^1/_{2000}$-norm. $CO_2$ | | $^1/_{800}$-norm. $CO_2$ | | $^1/_{400}$-norm. $CO_2$ | | | $^1/_{200}$-norm. $CO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $X$ in % | $K_1$ | $X$ in % | $K_1$ | $X$ in % | $K_1$ | $K_2$ | $X$ in % | $K_1$ | $K_2$ |
| $^1/_4$ | 5·6 | 100 | 10·2 | 187 | 14·8 | 278 | — | 12·9 | 240 | 592 |
| $^1/_2$ | 11·4 | 105 | 20·9 | 204 | 28·6 | 293 | 801 | 21·7 | 212 | 555 |
| $^3/_4$ | | | 31·2 | 216 | 37·9 | 276 | 813 | 28·0 | 190 | 519 |
| 1 | 23·0 | 113 | 40·2 | 223 | 45·0 | 260 | 818 | 33·1 | 175 | 495 |
| $1^1/_4$ | 28·8 | 118 | 47·8 | 226 | 49·9 | 240 | 796 | | | |
| $1^1/_2$ | 33·7 | 119 | 53·6 | 223 | 54.0 | 225 | 782 | 42·6 | 161 | 495 |
| $1^3/_4$ | | | | | 57·6 | 213 | 774 | | | |
| 2 | 43·4 | 124 | 62·0 | 210 | | | | 49·0 | 146 | 480 |
| $3^1/_2$ | 65·8 | 133 | | | | | | | | |
| 4 | 70·7 | 133 | | | | | | | | |
| $4^1/_2$ | 75·2 | 134 | | | | | | | | |
| | $K_1 = 120$ | | $K_1 = 213$ | | $K_1 = 255$ | | | $K_1 = 187$ | | |

Somit sehen wir, dass bei sehr geringer Konzentration ($^1/_{2000}$-norm.) die Konstanten erster Ordnung steigen, bei mittlerer, nahe dem Maximum, konstant bleiben, und schliesslich bei noch grösserm Zusatz sogar

die Konstanten zweiter Ordnung sinken. Dieselben Verhältnisse wurden, nur bei geringern absoluten Konzentrationen, bei Zusatz von Salzsäure beobachtet. Dieselbe wurde durch Einleiten von gereinigtem Chlorwasserstoff ins Versuchswasser in Jenenser Gefässen erhalten. Die Wirkung derselben konnte bei grössern Variationen der Konzentrationen untersucht werden, da man nicht an die Sättigungsbedingungen gebunden ist. Zunächst folgte das merkwürdige Resultat, dass bei Zusatz von $^1/_{140}$-norm. Salzsäure (also 2 Mole $HCl$ auf 1 Mol $Na_2SO_3$) die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb 75 Stunden praktisch gleich Null war[1]). Selbst bei gleichzeitigem Zusatz von $2.10^{-8}$-norm. $CuSO_4$ war keine Abnahme des Sulfittiters innerhalb $3^1/_2$ Stunden bemerkbar. Dieses Ergebnis ist identisch mit der bekannten Tatsache, dass in saurer Lösung die Oxydation sehr langsam erfolgt[2]). Es kann somit bei den angewandten Konzentrationen und der erreichten Reinheit des Wassers schweflige Säure neben Sauerstoff bestehen, ohne auch zum geringsten Teil oxydiert zu werden.

Bei den sonst untersuchten Konzentrationen war die Wirkung der Salzsäure beschleunigend. Das Maximum liegt in der Nähe von $HCl$ $= {}^1/_{2000}$-norm. Tabelle 28 gibt die Resultate wieder. Bemerkenswert ist, dass die beiden letzten Versuche mit gleicher Salzsäurekonzentration dasselbe Verhältnis der Konstante zu der des gleichzeitigen Normalversuchs liefern.

Tabelle 28.

| Konz. $HCl$ | $K_1$ | $K_{norm.}$ | $K_1 - K_{norm.}$ | $K_1 / K_{norm.}$ |
|---|---|---|---|---|
| $^1/_{140}$ | 0 | — | — | — |
| $^1/_{2000}$ | 157 | 15 | 142 | 10·5 |
| $^1/_{10000}$ | 241 | 50 | 191 | 4·8 |
| $^1/_{20000}$ | 191 | 50 | 141 | 3·8 |
| $^1/_{100000}$ | 67 | 47 | 20 | 1·43 |
| $^1/_{100000}$ | 44·5 | 33 | 11·5 | 1·32 |

Daran schliessen sich folgende zwei Versuche an:

| Zusatz | $K_1$ | Verhältnis |
|---|---|---|
| $^1/_4.10^{-8}$ $CuSO_4$ | 67 | 1 : |
| $^1/_4.10^{-8}$ $CuSO_4 + {}^1/_{100\,000}$ $HCl$ | 106 | 1·58 |

Beim Vergleich mit den obigen Versuchen scheint es, als ob sich die Wirkungen der beiden Katalysatoren multiplikativ verhalten; doch reichen die ausgeführten Versuche nicht aus, um dies mit genügender

[1]) Dies steht im Einklang mit den Resultaten Binnekers, loc. cit., der in saurer Lösung gearbeitet hatte.

[2]) Vergl. Young, loc. cit.

Sicherheit behaupten zu können. Mannit kompensiert die Wirkung der Salzsäure in viel stärkerm Masse, als die des Kupfers. Dies wird durch folgende Versuchsreihe bestätigt. Bei Zusatz von $2.10^{-8}$-norm. $CuSO_4$ ist die Beschleunigung ungefähr dieselbe, wie bei $10^{-4}$-norm. $HCl$. Es wurden zwei Versuche mit Mannitzusatz $= 2.10^{-5}$-norm. Mannit und den soeben erwähnten Konzentrationen der beiden Katalysatoren gemacht. Die Konstanten sind bei:

$(Cu +$ Mannit$)$ 60·2, $(HCl +$ Mannit$)$ 17·5.

Dies kann als Beweis dafür dienen, dass der positive und negative Katalysator sich nicht einfach in ihrer Wirkung superponieren, sondern dass sie durch einander beeinflusst werden. Nach unserer Meinung handelt es sich bei der Beschleunigung durch Säuren darum, dass bei Zurückdrängung des Hydroxylions durch das überschüssige Wasserstoffion die Reaktion zwischen dem Sulfit und dem immer vorhandenen Kupfer beschleunigt wird. Die Wirkung des Mannits besteht wie immer in der Bindung eines beträchtlichen Teils des Kupfers, dessen Konzentration für die Geschwindigkeitskonstante massgebend ist.

### 3. Die übrigen negativen Katalysatoren.

Ein Charakteristikum der übrigen als negative Katalysatoren erkannten Stoffe ist, dass sie alle mit Kupfersalzen unter Bildung von Komplexen reagieren. Auf genauere Untersuchung ihrer Wirkung wurde verzichtet; es sind nur beiläufig einige Versuche mit denselben angestellt worden. So wirkte Cyankalium in der Konzentration $^1/_{20000}$-norm. stark verzögernd: $\frac{K_1}{K_{\text{norm.}}} = \frac{1·7}{20·7} = 0·085$. Die Wirkung ist stärker, als die des Mannits. Verzögernd wirken auch Ammoniak, Chlorammonium — letzteres bedeutend schwächer — und Ferriammoniumsulfat. Natriumnitrit in der Konzentration $^1/_{10000}$-norm. verzögert die Reaktion um die Hälfte, wirkt also zehnmal schwächer, als Mannit[1]).

Keine Wirkung ergab Aceton in der Konzentration $^1/_{7000}$-normal: $\frac{K_1}{K_{\text{norm.}}} = \frac{10·7}{9·8}$; ebenso Zusatz von Gummi, welcher mit einem Messer von einem Stopfen abgeschabt war.

Damit wäre die Reihe der untersuchten Stoffe geschlossen.

## XI. Zusammenfassung und Schlussbetrachtungen.

1. Es ist zum ersten Male ein Fall ausgesprochener negativer Katalyse im homogenen Medium gefunden und gemessen worden.

[1]) Die Verzögerung durch Stickstoffverbindungen hat auch Young, loc. cit., beobachtet.

2. Es ist nachgewiesen worden, dass bei Abwesenheit von Katalysatoren die Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff sehr langsam erfolgt.

3. Diese Reaktion verläuft nach der ersten Ordnung, und die Geschwindigkeit ist in weiten Grenzen von der Sauerstoffkonzentration unabhängig.

4. Es ist gefunden worden, dass die Reaktion durch viele Salze, hauptsächlich der Schwermetalle, in hohem Masse beschleunigt wird.

5. Als besonders starker Katalysator wurde Kupfersulfat gefunden: seine Wirksamkeit ist dreissigmal grösser, als der am meisten empfindliche von den in der Literatur sonst bekannten Katalysatoren; und zwar ist die Wirkung von einem Mol Kupfersulfat in einer Milliarde Liter deutlich nachweisbar.

6. Es ist die Wirkung des Kupfersulfats in einem grossen Konzentrationsgebiete gemessen und eine angenäherte Proportionalität zwischen der zugesetzten Menge und der Beschleunigung nachgewiesen worden.

7. Es wurde die Verzögerung der Reaktion durch Mannit gemessen und eine Beziehung zwischen der Menge desselben und seiner Wirkung aufgestellt.

8. Es ist nachgewiesen, dass Mannit und Kupfersulfat sich gegenseitig beeinflussen, und es sind einige allgemeine Regeln für diese Beeinflussung aufgestellt worden.

9. Es ist ein anorganischer negativer Katalysator — Zinntetrachlorid (auch Zinnchlorür) — gefunden worden, der an Wirkung alle bekannten Verzögerer übertrifft.

10. Die Beziehungen zwischen Kupfer- und Zinnkatalyse sind experimentell untersucht worden.

11. Der Einfluss der Zusatzzeit und -reihenfolge ist bei diesem Katalysatorenpaar gemessen worden.

12. Es sind mehrere andere positive Katalysatoren und einige negative gefunden und deren Wirkung gemessen worden.

13. Die Verzögerung durch Alkalien und Stickstoffverbindungen ist gemessen worden.

14. Es ist eine Konzentrationsreihe mit Säurezusatz gemessen und nachgewiesen worden, dass kleine Wasserstoffionkonzentrationen die Reaktion beschleunigen, dass aber die Wirkung bei grösserm Zusatz in eine Verzögerung übergeht, die bis zum praktischen Stillstand der Reaktion verfolgt wurde.

Nachdem wir so die einzelnen tatsächlichen Ergebnisse aufgezählt haben, die in der Zukunft zwar Berichtigung erfahren können, aber schon als feststehende Befunde anzusehen sind, stellen wir uns unwill-

kürlich die Frage, ob ausser der Erweiterung des Gebietes auch eine „Ordnung" desselben durch die ausgeführte Untersuchung geschehen ist, mit andern Worten, ob dadurch eine Klärung unserer allgemeinen Anschauungen über negative Katalyse erzielt worden ist.

Eine umfassende Erklärung der beobachteten Tatsachen ist nicht gegeben worden. Doch ist der Versuch gemacht worden, in vielen Fällen die Experimente so anzustellen, dass sie eine Antwort auf theoretische Fragen geben konnten. Die Schwierigkeiten und Komplikationen, die sich dabei ergeben haben, machten für die Kräfte eines einzelnen die Beantwortung dieser Fragen ganz unmöglich. Aber der versuchte Weg hat doch teilweise zum Ziel geführt: Einerseits brachte uns die stetige Verbesserung der Methode, auf die die meiste Zeit und Mühe verwendet war, zu der Einsicht, dass die Reaktion von vornherein stark katalytisch beschleunigt ist und in reinem Zustand sehr langsam verläuft, was schon eine grosse Klärung bedeutet und das Gebiet der negativen Katalyse für das Vordringen theoretischer Betrachtungen wesentlich ebnet; anderseits haben die kombinierten Versuche die Tatsache aufgedeckt, dass die positiven und negativen Katalysatoren sich in ihrer Wirkung nicht einfach superponieren, sondern in Wechselwirkung treten, und dass je nach den Bedingungen die Wirkungen eines jeden von ihnen verstärkt und geschwächt werden können.

Um kurz zusammenzufassen, ist in diesem Fall, der zur Zeit der einzige streng gemessene Fall der negativen Katalyse ist, der Beweis geführt worden, dass die negative Katalyse in der Aufhebung der Wirkung von positiven Katalysatoren besteht. Weitern Forschungen auf diesem unerschöpflichen Gebiet mag es vorbehalten bleiben, entweder diese Anschauung durch Hineinbeziehung anderer analoger Vorgänge zu bekräftigen, oder aber durch Auffindung von Fällen „reiner negativer Katalyse" das Gebiet dieser letztern abzustecken.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. W. Ostwald, sage ich den tiefsten Dank für die Anregung zu der Arbeit und das mir gegenüber stets bezeugte Wohlwollen. Herrn Subdirektor Dr. Luther, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, bin ich ebenso meinen wärmsten Dank schuldig. Endlich danke ich den Assistenten des Instituts, Herrn Privatdozent Dr. Bodenstein, Dr. Fredenhagen und besonders Herrn Dr. Böttger aufrichtig für zahlreiche Ratschläge und ihr stets freundliches Entgegenkommen.

# Über die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen.

Von

Dr. **Jul. Gewecke.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Als die vorliegende Arbeit ihrem Abschlusse nahe war, erschien in dieser Zeitschrift[1]) eine Abhandlung von Richards und Archibald über denselben Gegenstand. Da die Untersuchungen von Richards und Archibald und meine eigenen sich gegenseitig ergänzen, so mag es nicht überflüssig sein, hier die Resultate meiner Versuche anzugeben.

Die Veranlassung zu dieser Arbeit gaben die Messungen von Potentialdifferenzen an Konzentrationselementen mit Kalomel-Quecksilberelektroden, welche Herr Prof. Jahn im Sommer 1901 ausführte. Bis zu dieser Zeit waren systematische Untersuchungen über die Zersetzung des Kalomels durch gelöste Chloride nicht vorhanden, doch erschien Herrn Prof. Jahn die Kenntnis dieser Zersetzbarkeit hinsichtlich seiner Messungen wünschenswert. Herr Prof. Jahn veranlasste mich daher, derartige systematische Versuche anzustellen, deren Ergebnisse nachstehend angeführt sind.

### Versuchsanordnung.

Was zunächst das Material anbetrifft, so wurden zu den Versuchen die reinsten Kahlbaumschen Präparate verwendet, die sämtlich vor der Benutzung auf Verunreinigungen (wie z. B. Magnesium, Brom, Eisen, Schwefelsäure, die hier in Frage kommen) geprüft und nötigenfalls durch Umkristallisieren gereinigt werden. Waren die Salze von Verunreinigungen frei, so wurden die daraus hergestellten Lösungen nur nochmals filtriert.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Kalomel mit Chloridlösungen wechselnder Konzentration bei drei Temperaturen geschüttelt und das in Lösung gegangene Quecksilber gewichtsanalytisch

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 385 (1902).

bestimmt wurde. Damit sich das Gleichgewicht herstellte, musste die betreffende Lösung mit dem Kalomel längere Zeit bei konstanter Temperatur geschüttelt werden. Das Kalomel wurde daher mit der zu untersuchenden Chloridlösung in Flaschen von 200 ccm Inhalt gebracht, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen waren. Durch die eine Öffnung des Stopfens war ein doppelt gebogenes Rohr geführt, das an seinem untern Ende etwas erweitert war. In diesen erweiterten Teil des Rohres wurde Glaswolle hineingestopft. Durch die zweite Öffnung des Gummistopfens führte ein einfach gebogenes Rohr, das unten zugeschmolzen war und nur an der Seite oberhalb des verschlossenen Endes ein kleines Loch hatte. Dieses Loch befand sich während des Schüttelns innerhalb des Stopfens, so dass die Flüssigkeit nicht in das Rohr eindringen konnte. Es wurden auch Versuche angestellt mit Filtern, bei denen das untere Ende der Röhre durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen wurde, doch diese Versuche ergaben dieselben Resultate wie die mit offenen Filtern gemachten, weil immer die zuerst filtrierende Flüssigkeitsmenge nicht zur Analyse benutzt wurde. Die verschlossenen Filter wurden deshalb wegen ihrer grossen Zerbrechlichkeit wieder aufgegeben. Die beiden äussern offenen Enden der Röhren wurden mit Gummischläuchen und Glasstöpseln verschlossen. Die so vorbereiteten und mit Kalomel und der Lösung beschickten Flaschen wurden nun in einem Ostwaldschen Thermostaten an einer Achse befestigt, die durch einen Heissluftmotor in Drehung versetzt wurde. Nach fünfstündigem Schütteln stellte ich eine Flasche aufrecht in dem Thermostaten hin und filtrierte nach $^1/_2$stündigem Absitzen die Lösung, indem ich durch die einfach gebogene Röhre mittels eines kleinen Handgebläses Luft presste. Die so erhaltenen Lösungen waren stets vollkommen klar. In Intervallen von je einer Stunde wurden dann die Lösungen weiterer Flaschen untersucht, und nach sieben- bis achtstündigem Schütteln blieb die Menge des in Lösung gehenden Quecksilbers konstant. Vor dem Gebrauch wurden sowohl Flaschen wie Gummistopfen sorgfältig gereinigt, die Glaswollefilter zuerst mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es wurde stets ein grosser Überschuss von Kalomel angewandt.

Das Eintreten der Reaktion konnte man schon beim Übergiessen des Kalomels mit der Chloridlösung daran erkennen, dass sich sofort

eine graue Schicht von Quecksilber auf dem Kalomel abschied. Nach längerm Schütteln nahm die ganze Masse des Kalomels durch das abgeschiedene Quecksilber eine graue Farbe an.

Die deutlich sichtbare Abscheidung von Quecksilber im Verlaufe der Reaktion liess vermuten, dass die Hauptmenge des in Lösung gehenden Quecksilbers als Merkurisalz in der Lösung vorhanden war. Diese Vermutung wurde durch die reichliche Abscheidung weisser Niederschläge, die durch Zinnchlorür und Ammoniak hervorgerufen wurde, bestätigt. In den konzentriertesten Lösungen, die bei 45° geschüttelt waren, bemerkte man beim Verdünnen eine spurenweise Abscheidung von Kalomel, ein Beweis dafür, dass auch Kalomel als solches in Lösung geht. In den Tabellen ist alles in Lösung gegangene Quecksilber als Sublimat angegeben, da eine genaue Feststellung der Mengen des Oxyd- und Oxydulsalzes nicht möglich war.

Zur Bestimmung des in der Lösung als Doppelsalz vorhandenen Quecksilbers wurde in die Lösung sorgfältig gewaschener Schwefelwasserstoff eingeleitet und der dadurch erzeugte tiefschwarze Niederschlag, nachdem er sorgfältig gewaschen war, auf einem gewogenen Filter bei 100—101° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Jedes einzelne Filter war dabei in ein kleines Wägeröhrchen eingeschlossen. Die für die verdünntesten Lösungen immerhin bedeutenden Gewichtsschwankungen der Filter ($^2/_{10}$ bis $^3/_{10}$ mg) wurden durch eine grössere Zahl von Wägungen auszugleichen versucht. Als grösste Differenz zwischen den Einzelbestimmungen des Quecksilbers für die verdünntesten Lösungen, welche bei 25° geschüttelt waren, wurde $^1/_2$ bis $^3/_4$% vom Werte zugelassen. Bei den konzentriertern Lösungen konnte die Differenz zwischen den Einzelanalysen leicht auf $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$% vom Werte herabgesetzt werden. Die Bestimmung des Gehaltes von Chlorid der nicht geschüttelten Lösungen geschah durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Die hierbei auftretenden Fehler übersteigen nicht $^2/_{100}$ bis $^3/_{100}$% vom Werte der Einzelbestimmungen.

### Theoretischer Teil.

War durch die Versuche, in Bestätigung der Beobachtungen von Miahle und Richards, festgestellt, dass die Zersetzung des Kalomels unter Bildung von Sublimat und Abscheidung von Quecksilber erfolgte, so war die weitere Frage zu beantworten, ob das entstandene Sublimat als solches in der Lösung vorhanden sei, oder ob es sich vielleicht mit dem Alkalichlorid zu einem oder mehrern Doppelsalzen vereinige. Die

Existenz von Doppelverbindungen in der Lösung wird durch die zahlreichen aus gesättigten Alkalichloridlösungen dargestellten Doppelsalze wahrscheinlich gemacht.

Nun haben Noyes und Leblanc[1]) durch Gefrierpunktsmessungen von *HCl*- und *NaCl*-Lösungen, denen sie nach und nach festes Sublimat zusetzten, festgestellt, dass der Gefrierpunkt der Lösungen so lange stieg, bis das Verhältnis der Moleküle $HCl : HgCl_2 = 2 : 1$, bezw. $NaCl : HgCl_2 = 2 : 1$ erreicht war. Diese Erscheinung deutete also auf die Existenz einer Verbindung von der Form $2nHCl.nHgCl_2$, bezw. $2nNaCl.nHgCl_2$ hin. Noyes und Leblanc zeigten ferner, dass nur für die einfachste Annahme $n = 1$ die gefundenen Gefrierpunkte mit den berechneten übereinstimmen, dass also tatsächlich nur die Verbindungen $2HCl.HgCl_2$, bezw. $2NaCl.HgCl_2$ in der Lösung vorhanden sind.

In neuester Zeit hat Sherill[2]) durch Verteilungsversuche und Messungen von elektromotorischen Kräften von Konzentrationselementen mit Alkalimerkurihaloidlösungen Aufschluss über die Konstitution derartiger Komplexe zu geben versucht.

Wenden wir uns nunmehr der Frage zu, ob der nicht dissociierte Anteil oder die freien Ionen des gelösten Elektrolyten an der Reaktion beteiligt sind, so ist diese dahin zu beantworten, dass die freien Ionen für die Reaktion verantwortlich zu machen sind. Diese Annahme wird durch verschiedene Tatsachen gestützt. Zunächst stellten Richards und Archibald[3]) fest (und ich kann dieses bestätigen), dass selbst konzentrierte Kadmiumchloridlösungen nicht auf Kalomel einwirken, was insofern bemerkenswert ist, als Kadmiumchloridlösungen nur in sehr geringer Konzentration Chlorionen enthalten. Ferner fand Richards, dass Lösungen von Calciumchlorid und Salzsäurelösungen einem axiomale Einwirkung auf Kalomel in den Konzentrationen, bei denen auch ein Maximum in der Leitfähigkeit dieser Lösungen eintritt. Wenn aber Richards weiter aus der geringen Abnahme der Leitfähigkeit einer doppelt normalen *NaCl*-Lösung nach Zusatz von Sublimat den Schluss zieht, dass die entstandene Verbindung als stark dissociiert anzusehen sei, so ist dagegen zu bemerken, dass dieses auch bei Annahme geringer Dissociation durch eine grössere Beweglichkeit des entstandenen $HgCl_4$-Ions erklärlich wird. Wir müssen nämlich, da die beiden Salze *NaCl* und $Na_2HgCl_4$ in Bezug auf das Kation gleichionig sind,

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 385 (1890).
[2]) Diese Zeitschr. **43**, 705 (1903).
[3]) Loc. cit.

im Gegensatz zu Richards annehmen, dass, wegen der geringen Konzentration des Salzes $Na_2HgCl_4$ und des grossen Überschusses von Natriumionen aus dem Natriumchlorid, der Dissociationsgrad des Salzes $Na_2HgCl_4$ nahezu auf Null herabgedrückt wird. Wir würden demnach für die Einwirkung von Natriumchloridlösung auf Kalomel folgende Reaktionsgleichung erhalten:

$$Na^{\cdot} + Na^{\cdot} + Cl' + Cl' + Hg_2Cl_2 = Na_2HgCl_4 + Hg.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz müsste demnach, wenn $C_{Cl}$ die Konzentration der Chlorionen und $C_{Na_2HgCl_4}$ die Konzentration der entstandenen Verbindung ist, folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{C_{Na_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = \text{konst.}$$

Der Dissociationsgrad der Salze in den verschiedenen Lösungen, der zur Berechnung der Konzentrationen der Chlorionen erforderlich ist, wurde aus dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeiten $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechnet. Die molekularen Leitfähigkeiten der verschiedenen Lösungen wurden aus den von Kohlrausch und Holborn[1]) gegebenen Daten interpoliert.

Da Messungen von Leitfähigkeiten so hoch konzentrierter Chloridlösungen bei andern Temperaturen nicht vorliegen, so mussten die von Kohlrausch bei 18° bestimmten Leitfähigkeiten zur Berechnung des Dissociationsgrades benutzt werden, was keinem Bedenken unterliegt, da alle Erfahrungen darin übereinstimmen, dass sich der Dissociationsgrad der Elektrolyte mit der Temperatur nur wenig ändert.

Wenn trotz der Bedenken, die Herr Prof. Jahn[2]) gegen die Verwendung von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ zur Berechnung des Dissociationsgrads geltend gemacht hat, der Dissociationsgrad wie angegeben berechnet wurde, so geschah es, weil uns bis jetzt jegliches Mittel fehlt, um den Dissociationsgrad so hoch konzentrierter Lösungen, wie der zu den Versuchen verwandten, genau zu bestimmen. Als weitere Unsicherheit kommt hinzu, dass wir das entstandene Salz als vollkommen nicht dissociiert in der Lösung annahmen. In Wirklichkeit wird das Salz in der Lösung, wenn auch nur gering, dissociiert sein, und im allgemeinen wird sich auch der Dissociationsgrad mit der Konzentration der Chloridlösung ändern, aber da es unmöglich war, genaueres darüber zu erfahren, so wurde obige Annahme gemacht. Ferner ist wohl zu be-

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte 1898.

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

achten, dass die Gleichgewichtsformel nur für verdünnte Lösungen gilt, sie ist in ihrer Anwendung auf die hier untersuchten Lösungen ebenfalls nur ein Notbehelf.

Die beigegebenen Tabellen bedürfen keiner weitern Erklärung, doch möge als Beispiel die Berechnung einer Gleichgewichtskonstante, wie sie den Tabellen zu Grunde liegt, folgen:

Laut Analyse enthalten 100 g der mit Kalomel geschüttelten Lösung im Mittel 0·02951 g $HgCl_2$, 100 g derselben nicht geschüttelten Lösung enthalten im Mittel 17·991 g $NaCl$. Also enthalten 100—0·02951 = ∼ 99·970 g der geschüttelten Lösung 17·986 g $NaCl$ und 81·984 g $H_2O$. Auf 100 g $H_2O$ entfallen mithin 0·00013273 Mol $Na_2HgCl_4 = n_1$, 0·37502 Mol $NaCl = n_2$ und 5·5494 Mol $H_2O = n_0$. Hieraus berechnet sich:

$$C_{Na_2HgCl_4} = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2} = 2{\cdot}2403.10^{-5} \text{ und } C_{Cl} = \alpha \cdot \frac{n_2}{n_0 + n_1 + n_2} =$$

0·030622, $\alpha$ = Dissociationsgrad = 0·4841, und man erhält endlich für die Konstante:

$$\text{Konst.} = \frac{C_{Na_2HgCl_4}}{C_c^4} = 25{\cdot}48.$$

Wie man aus den Tabellen ersieht, zeigen die Konstanten einen deutlichen Gang, und zwar sinken sie mit steigender Konzentration des gelösten Chlorids. Diese Erscheinung kann, abgesehen von den schon vorher erwähnten Ungenauigkeiten, zum Teil ihre Ursache darin haben, dass sich metallisches Quecksilber in lufthaltigen Alkalichloridlösungen in bestimmbarer Menge auflöst. Nun absorbieren die Lösungen mit steigender Konzentration immer weniger Luft, so dass, wenn die in Lösung gegangene Quecksilbermenge lediglich von der Menge der absorbierten Luft, bezw. des Sauerstoffs derselben, abhängt, tatsächlich ein Sinken der Konstanten dadurch verursacht wird.

Die gleiche Erscheinung, dass sich Quecksilber in neutralen lufthaltigen Lösungen von Alkalichloriden löst, hatte auch Warburg[1]) bei seinen Untersuchungen über Luft- und Vakuumelektroden beobachtet.

Es wurden nun Versuche von mir in der Weise angestellt, dass Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid in einem Kolben an der Saugpumpe ausgekocht wurden. In den Kolben wurde sodann Wasserstoff eingeleitet und die Lösung nach dem Erkalten mittels Wasserstoffs in die mit Quecksilber beschickten Schüttelgefässe gepresst, aus denen zuvor die Luft ebenfalls durch Wasserstoff verdrängt war. Beim Ammoniumchlorid wurde Quecksilber und festes Salz in das

[1]) Wied. Ann. **38**, 585.

Schüttelgefäss gebracht, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und nun sorgfältig ausgekochtes Wasser mit Wasserstoff in das Gefäss hinübergepresst. Wurden diese drei Lösungen, welche annähernd die gleiche Konzentration hatten, mit Quecksilber während acht Stunden bei 45° geschüttelt, so liess sich in keinem Falle in der Lösung Quecksilber nachweisen.

Schüttelte ich jetzt eine dreifach normale lufthaltige Kaliumchloridlösung mit Quecksilber bei derselben Temperatur, so enthielt die Lösung nach achtstündigem Schütteln 0·00122% Quecksilber. Gleichzeitig wurde die Lösung alkalisch, was durch einige Tropfen Phenolphtaleïn nachgewiesen wurde, und sie verbrauchte zur Neutralisation 0·22 ccm einer 0·12706-norm. Salzsäurelösung.

Bugarszky[1]) hat nachgewiesen, dass sich für Bromkalium, Quecksilberoxyd und Wasser ein Gleichgewicht nach folgender Formel herstellt: $4\,KBr + HgO + H_2O \rightleftarrows 2\,KOH + K_2HgBr_4$,
und es lag die Annahme nahe, die Reaktion verlaufe ähnlich für unsern Fall, also nach der Gleichung:

$$4\,KCl + Hg + H_2O + O = 2\,KOH + K_2HgCl_4.$$

Dies ist aber nicht der Fall, denn nach dieser Gleichung berechnete sich aus der zur Neutralisation verbrauchten Salzsäure die in Lösung gegangene Quecksilbermenge zu 0·000556%, während 0·00122%, also doppelt soviel, gefunden wurde. Man muss also annehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,KCl + 2\,Hg + H_2O + O = 2\,KOH + 2\,KHgCl_2,$$

denn nun entsteht für jede in Lösung gegangene Molekel *Hg* eine Molekel *KOH*, und die daraus berechnete Menge Quecksilber stimmt mit der tatsächlich gefundenen innerhalb der Versuchsfehler überein.

Um die Verhältnisse genauer zu übersehen, wurden äquimolekulare Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid mit Sauerstoff bei 45° gesättigt und mit Quecksilber bei derselben Temperatur geschüttelt. Da die Absorptionskoeffizienten der beiden Lösungen nahezu gleich gross sein werden, so müssten gleich grosse Mengen Quecksilber von beiden Lösungen aufgenommen werden. In der Tat ergab die Natriumchloridlösung 0·00266% *Hg* und die Kaliumchloridlösung 0·00260% *Hg*. Die ebenfalls alkalische Reaktion zeigende Natriumchloridlösung verbrauchte zur Neutralisation 0·51 ccm derselben Salzsäurelösung, woraus sich das in Lösung gegangene Quecksilber nach der letzten Reaktionsgleichung zu 0·00250% berechnet (520·8 g Lösung wurden benutzt), während

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 223 (1893).

0·00266% gefunden wurden. Da die Versuchsfehler wegen der geringen Mengen von $HgS$, die zur Wägung gebracht wurden, und wegen der kleinen Menge angewandter Salzsäure, sehr gross sind, so ist eine bessere Übereinstimmung nicht wohl zu erwarten.

Bedeutend grössere Mengen von Quecksilber werden in lufthaltige Ammoniumchloridlösungen aufgenommen. Eine $4^1/_2$-norm. $NH_4Cl$-Lösung nahm 0·00673% $Hg$ auf.

Alle eben angegebenen Daten stellen jedoch nur Minimalwerte dar, da die betreffenden Lösungen mit flüssigem Quecksilber geschüttelt wurden. Es wurde also die feine Verteilung des Quecksilbers in den mit Kalomel geschüttelten Lösungen bei weitem nicht erreicht. Wie Ostwald[1]) aber gezeigt hat, wird die Löslichkeit eines Körpers stark durch die Korngrösse des Bodenkörpers beeinflusst.

Es wurde ferner versucht, das Verhältnis von Quecksilber zu Chlor der in Lösung gehenden Mengen zu bestimmen. Am günstigsten für eine quantitative Untersuchung lagen die Verhältnisse bei den Ammoniumchloridlösungen, doch konnte auch hier nur eine einzige Bestimmung, nämlich für die höchst konzentrierte Lösung, die bei 45° mit Kalomel geschüttelt war, mit Sicherheit ausgeführt werden. Bei den Natrium- und Kaliumchloridlösungen werden die Versuchsfehler wegen der geringen Menge des aufgenommenen Quecksilbers und des grossen Überschusses von Chlorid so gross, dass sichere Schlüsse aus den Bestimmungen nicht gezogen werden konnten.

Um das Chlor in einer mit Kalomel geschüttelten Ammoniumchloridlösung zu bestimmen, wurde das in einer gewogenen Menge Lösung enthaltene Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt und der Überschuss an Schwefelwasserstoff durch Ferrisulfat zu Schwefel und Wasser oxydiert. Nach der Filtration wurde in der Lösung das Chlor durch Silbernitrat gefällt. Das gefällte Chlorsilber musste sehr sorgfältig ausgewaschen werden, um auch die letzten Spuren von Eisen zu entfernen. Der Niederschlag wurde deshalb mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser digeriert, sodann Niederschlag und darüberstehende Lösung in Eiswasser gekühlt und filtriert. Nachdem dieses 15—16mal wiederholt war, konnte in dem vollkommen klaren Filtrat kein Eisen mehr nachgewiesen werden. Der Niederschlag wurde getrocknet, wie üblich behandelt und gewogen.

Die Analysen der geschüttelten lufthaltigen Lösung ergaben:

15·0992% $Cl$
15·0998 „ } im Mittel 15·0995% $Cl$

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

Die nicht geschüttelte Lösung enthielt:

15·0053% *Cl*
15·0045 „ } im Mittel 15·0049% *Cl*.

Folglich ist der Zuwachs an Chlor: 0·0946% *Cl*.

Laut Analyse enthielt dieselbe Lösung:

0·2974% *Hg*
0·2970 „ } im Mittel 0·2972% *Hg*.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis von Quecksilber zu Chlor:

$$Hg : Cl = 1 : 1{\cdot}799.$$

Um die Genauigkeit der angewandten Methode zu prüfen, wurde zu derselben nicht geschüttelten Lösung festes Sublimat hinzugefügt, und zwar so viel, dass die Lösung laut Analyse enthielt: 0·2860% *Hg*.

Die Analysen derselben Lösung ergaben:

0·2858% *Hg*
0·2856 „ } im Mittel: 0·2857 *Hg*.

Die Chlorbestimmungen der mit Sublimat versetzten Lösung ergaben:

15·1074% *Cl*
15·1070 „ } im Mittel 15·1072% *Cl*.

Die Analysen der ursprünglichen Lösung:

15·0053% *Cl*
15·0045 „ } im Mittel 15·0049% *Cl*.

0·1023% *Cl*.

woraus sich berechnet: $Hg : Cl = 1 : 2{\cdot}023$.

Die Methode kann also als brauchbar betrachtet werden.

Es wurde ferner der aus derselben Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag, nachdem er sorgfältig gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, mit Kalk destilliert. Das überdestillierende Quecksilber wurde unter Wasser aufgefangen, und nachdem es ebenfalls im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, gewogen. Das Schwefelquecksilber enthielt nach dieser Bestimmung 86·130% Quecksilber, während die Theorie 86·202% Quecksilber erfordert. Der Niederschlag darf also als reines Schwefelquecksilber angesehen werden.

Es geht aus den Versuchen mit metallischem Quecksilber und aus der obigen Bestimmung des Verhältnisses *Hg* : *Cl* deutlich hervor, dass für lufthaltige Ammoniumchloridlösungen die Gesamtmenge des in der Lösung enthaltenen Quecksilbersalzes nicht einfach nach der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl = (NH_4)_2HgCl_4 + Hg$$

entsteht, sondern dass ein nicht unbedeutender Teil mit Hilfe des Luftsauerstoffs und des bei der ersten Reaktion abgeschiedenen Quecksilbers gebildet wird. Ferner zeigt die geringe Abscheidung von Kalomel beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen, die bei 45° geschüttelt waren, dass auch Kalomel als solches in Lösung geht.

Für die lufthaltigen Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid wird ähnliches, nur in geringerm Masse gelten. Ammoniumchlorid ist ja bekanntlich zur Bildung von Doppelsalzen weit mehr geneigt als Natrium- und Kaliumchlorid.

Auch für eine bei 45° geschüttelte Kaliumchloridlösung wurde das Verhältnis von $Hg : Cl$ der in Lösung gehenden Mengen bestimmt. Laut Analyse enthielt die Lösung:

0·1530% $Hg$
0·1530 „ } im Mittel 0·1530% $Hg$.

Die geschüttelte Lösung enthielt:

10·4075% $Cl$
10·4080 „ } im Mittel 10·4078% $Cl$.

Die nicht geschüttelte Lösung enthielt:

10·3535% $Cl$
10·3531 „ } im Mittel 10·3533% $Cl$.

Folglich ist der Zuwachs an Chlor: 0·0545% $Cl$.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von Quecksilber zu Chlor:

$$Hg : Cl = 1 : 2{\cdot}013.$$

Es folgt daraus, dass die mit Hilfe des Luftsauerstoffs in Lösung gehende Menge Quecksilber gegenüber der grossen aus dem Kalomel gebildeten Menge in so hoch konzentrierten Lösungen zu klein ist, um in dem Verhältnis $Hg : Cl$ bemerkt zu werden.

Wie sich die Verhältnisse in luftfreien Lösungen gestalten, und wie sich die Einwirkung von lufthaltigen Alkalichloridlösungen auf Quecksilber mit Konzentration und Temperatur ändert, diese Untersuchungen müssen einer spätern Arbeit vorbehalten werden.

Zu denselben Gleichgewichtszuständen, die hier durch Schütteln von Alkalichloridlösungen mit Kalomel erhalten wurden, kann man auch gelangen, wenn man Alkalimerkurichloridlösungen mit Quecksilber schüttelt, wie Abegg und Frau Haber[1]) gezeigt haben.

Es mag zum Schluss nicht unerwähnt bleiben, dass man die Zersetzung des Kalomels ganz verhindern kann, wenn man der Chloridlösung Sublimat zusetzt, und zwar in einer solchen Menge, die dem jeweiligen Gleichgewicht entspricht. Es wurde z. B. zu einer 3-normalen $KCl$-Lösung Sublimat zugesetzt, so dass die Lösung 0·1530% $HgCl_2$ enthielt. Diese Lösung wurde mit Kalomel bei 45° geschüttelt, und die Analyse ergab nach dem Schütteln einen Gehalt von 0·1591% $HgCl_2$. Dieselbe nicht mit Sublimat versetzte, aber mit Kalomel bei 45° geschüttelte $KCl$-Lösung enthielt 0·1595% $HgCl_2$. Wie man sieht, hat sich auch bei Zusatz von Sublimat dasselbe Gleichgewicht hergestellt,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 688 (1902).

aber aus dem Kalomel sind nur 0·0061% $HgCl_2$ in die Lösung gegangen. Würde man also so viel Sublimat zu der Lösung geben, wie dem Gleichgewicht entspricht, so würde das Kalomel beim Schütteln mit dieser Lösung nicht zersetzt werden.

## Tabellen.

| 100 g der geschüttelten Lösung enthalten g $HgCl_2$ | | 100 g der nicht geschüttelten Lösung enthalten g $NaCl$ | | Molekulares Leitvermögen | Dissociationsgrad | $C_{NaCl}$ | $C_{Cl}$ | $C_{Na_2HgCl_4} \cdot 10^{-5}$ | $\frac{C_{Na_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einzelanalysen | Mittel | Einzelanalysen | im Mittel | | | | | | |
| *Natriumchlorid* bei 25°. | | | | | | | | | |
| 0·01162<br>0·01168 | 0·01165 | 10·787<br>10·789 | 10·788 | 64·9 | 0·5916 | 0·035896 | 0·021236 | 0·83664 | 41·14 |
| 0·01662<br>0·01663 | 0·01663 | 13·302<br>13·303 | 13·303 | 60·6 | 0·5524 | 0·045116 | 0·024922 | 1·2172 | 31·55 |
| 0·02280<br>0·02275 | 0·02278 | 15·652<br>15·648 | 15·650 | 56·8 | 0·5178 | 0·054027 | 0·027975 | 1·6978 | 27·72 |
| 0·02934<br>0·02968 | 0·02951 | 17·988<br>17·993 | 17·991 | 53·1 | 0·4841 | 0·063256 | 0·030622 | 2·2403 | 25·48 |
| 0·03632<br>0·03604 | 0·03618 | 20·218<br>20·222 | 20·220 | 49·5 | 0·4512 | 0·072364 | 0·032651 | 2·7962 | 24·60 |
| 0·04417<br>0·04400 | 0·04409 | 22·370<br>22·368 | 22·369 | 46·2 | 0·4212 | 0·081456 | 0·034309 | 3·4677 | 25·03 |
| *Natriumchlorid* bei 35°. | | | | | | | | | |
| 0·01965<br>0·01965 | 0·01965 | 10·807<br>10·808 | 10·808 | 64·9 | 0·5916 | 0·035956 | 0·021272 | 1·4115 | 68·94 |
| 0·02871<br>0·02875 | 0·02873 | 13·302<br>13·303 | 13·303 | 60·6 | 0·5524 | 0·045091 | 0·024908 | 2·1032 | 54·64 |
| 0·03878<br>0·03888 | 0·03883 | 15·652<br>15·648 | 15·650 | 56·8 | 0·5178 | 0·054006 | 0·027964 | 2·8946 | 47·33 |
| 0·05043<br>0·05041 | 0·05042 | 17·988<br>17·993 | 17·991 | 53·1 | 0·4841 | 0·063216 | 0·030603 | 3·8286 | 43·65 |
| 0·06212<br>0·06196 | 0·06204 | 20·218<br>20·222 | 20·220 | 49·5 | 0·4512 | 0·072322 | 0·032632 | 4·7960 | 42·30 |
| 0·07310<br>0·07316 | 0·07313 | 22·370<br>22·368 | 22·369 | 46·2 | 0·4212 | 0·081414 | 0·034292 | 5·7536 | 41·61 |

| 100 g der geschüttelten Lösung enthalten g $HgCl_2$ | | 100 g der nicht geschüttelten Lösung enthalten g $KCl$ | | Molekulares Leitvermögen | Dissociationsgrad | $C_{KCl}$ | $C_{Cl}$ | $C_{K_2HgCl_4} \cdot 10^{-5}$ | $\frac{C_{K_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einzelanalysen | Mittel | Einzelanalysen | Mittel | | | | | | |
| *Kaliumchlorid* bei 25°. | | | | | | | | | |
| 0·00506<br>0·00501 | 0·00504 | 7·1170<br>7·1150 | 7·1160 | 97·9 | 0·7560 | 0·018158 | 0·013727 | 0·35421 | 99·74 |
| 0·02421<br>0·02429 | 0·02425 | 13·690<br>13·695 | 13·693 | 92·5 | 0·7143 | 0·036879 | 0·026343 | 1·7985 | 37·35 |
| 0·04182<br>0·04190 | 0·04186 | 16·777<br>16·785 | 16·781 | 90·6 | 0·6996 | 0·046378 | 0·032446 | 3·1888 | 28·77 |
| 0·06401<br>0·06390 | 0·06396 | 19·777<br>19·780 | 19·779 | 89·0 | 0·6873 | 0·056111 | 0·038565 | 5·0033 | 22·62 |
| 0·08637<br>0·08657 | 0·08647 | 21·787<br>21·787 | 21·787 | 86·4 | 0·6672 | 0·062911 | 0·041974 | 6·8893 | 22·20 |
| 0·1207<br>0·1205 | 0·1206 | 24·300<br>24·309 | 24·305 | — | — | — | — | — | — |

| 100 g der geschüttelten Lösung enthalten g $HgCl_2$ | | 100 g der nicht geschüttelten Lösung enthalten g $KCl$ | | Molekulares Leitvermögen | Dissociationsgrad | $C_{KCl}$ | $C_{Cl}$ | $C_{K_2HgCl_4} \cdot 10^{-5}$ | $\frac{C_{K_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einzelanalysen | im Mittel | Einzelanalysen | im Mittel | | | | | | |
| *Kaliumchlorid* bei 35°. | | | | | | | | | |
| 0·00893<br>0·00900 | 0·00897 | 7·1170<br>7·1150 | 7·1160 | 97·9 | 0·7560 | 0·018153 | 0·013724 | 0·63008 | 177·6 |
| 0·02119<br>0·02109 | 0·02114 | 10·501<br>10·500 | 10·501 | 94·8 | 0·7320 | 0·027531 | 0·020153 | 1·5266 | 92·55 |
| 0·04004<br>0·04015 | 0·04010 | 13·690<br>13·695 | 13·693 | 92·5 | 0·7143 | 0·036852 | 0·026323 | 2·9745 | 61·95 |
| 0·06652<br>0·06678 | 0·06665 | 16·777<br>16·785 | 16·781 | 90·6 | 0·6996 | 0·046348 | 0·032425 | 5·0781 | 45·14 |
| 0·1023<br>0·1026 | 0·1025 | 19·777<br>19·780 | 19·779 | 89·0 | 0·6873 | 0·056054 | 0 038526 | 8·0215 | 36·41 |
| 0·1353<br>0·1354 | 0·1354 | 21·787<br>21·787 | 21·787 | 86·4 | 0·6672 | 0·063019 | 0·042046 | 10·791 | 34·53 |
| 0·1867<br>0·1861 | 0·1864 | 24·300<br>24·309 | 24·305 | — | — | — | — | — | — |
| *Kaliumchlorid* bei 45°. | | | | | | | | | |
| 0·01454<br>0·01460 | 0·01457 | 7·1912<br>7·1880 | 7·1896 | 97·8 | 0·7552 | 0·018347 | 0·013856 | 1·0241 | 271·5 |
| 0·03386<br>0·03380 | 0·03383 | 10·501<br>10·500 | 10·501 | 94·8 | 0·7320 | 0·027511 | 0·020138 | 2·4433 | 148·6 |
| 0·06290<br>0·06279 | 0·06285 | 13·690<br>13·695 | 13·693 | 92·5 | 0·7143 | 0·036817 | 0·026298 | 4·6632 | 97·49 |
| 0·1041<br>0·1041 | 0·1041 | 16·777<br>16·785 | 16·781 | 90·6 | 0·6996 | 0·046294 | 0·032387 | 7·9346 | 72·12 |
| 0·1595<br>0·1596 | 0·1596 | 19·777<br>19·780 | 19·779 | 89·0 | 0·6873 | 0·055964 | 0·038464 | 12·498 | 57·10 |
| 0·2072<br>0·2072 | 0·2072 | 21·787<br>21·787 | 21·787 | 86·4 | 0·6672 | 0·062725 | 0·041850 | 16·530 | 53·89 |

| 100 g der geschüttelten Lösung enthalten g $HgCl_2$ | | 100 g der nicht geschüttelten Lösung enthalten g $NH_4Cl$ | | Molekulares Leitvermögen | Dissociationsgrad | $C_{NH_4Cl}$ | $C_{Cl}$ | $C_{(NH_4)_2HgCl_4} \cdot 10^{-5}$ | $\frac{C_{(NH_4)_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einzelanalysen | im Mittel | Einzelanalysen | im Mittel | | | | | | |
| *Ammoniumchlorid* bei 25°. | | | | | | | | | |
| 0·01249<br>0·01251 | 0·01250 | 7·8649<br>7·8664 | 7·8657 | 94·3 | 0·7299 | 0·027920 | 0·020379 | 0·87640 | 50·81 |
| 0·02452<br>0·02452 | 0·02452 | 10·394<br>10·391 | 10·393 | 92·1 | 0·7129 | 0·037541 | 0·026763 | 1·7503 | 34·12 |
| 0·04134<br>0·04140 | 0·04137 | 12·928<br>12·931 | 12·930 | 90·1 | 0·6974 | 0·047541 | 0·033155 | 3·0080 | 24·89 |
| 0·06568<br>0·06546 | 0·06557 | 15·391<br>15·380 | 15·386 | 88·1 | 0·6819 | 0·057584 | 0·039267 | 4·8555 | 20·42 |
| 0·09498<br>0·09499 | 0·09499 | 17·894<br>17·894 | 17·894 | 86·4 | 0·6687 | 0·068212 | 0·045613 | 7·1691 | 16·56 |
| 0·1411<br>0·1412 | 0·1412 | 20·244<br>20·243 | 20·244 | 84·8 | 0·6564 | 0·078507 | 0·051532 | 10·854 | 15·39 |
| 0·1810<br>0·1816 | 0·1813 | 22·668<br>22·666 | 22·667 | 82·6 | 0·6393 | 0·089295 | 0·057086 | 14·200 | 13·37 |
| 0·2491<br>0·2497 | 0·2494 | 25·002<br>25·000 | 25·001 | 80·5 | 0·6231 | 0·10052 | 0·062634 | 19·874 | 12·94 |

| 100 g der geschüttelten Lösung enthalten g $HgCl_2$ | | 100 g der nicht geschüttelten Lösung enthalten g $NH_4Cl$ | | Molekulares Leitvermögen | Dissociationsgrad | $C_{NH_4Cl}$ | $C_{Cl}$ | $C_{(NH_4)_2HgCl_4} \cdot 10-5$ | $\frac{C_{(NH_4)_2HgCl_4}}{C_{Cl}^4} = K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einzelanalysen | im Mittel | Einzelanalysen | im Mittel | | | | | | |
| *Ammoniumchlorid* bei 35°. | | | | | | | | | |
| 0·02090<br>0·02094 | 0·02092 | 7·8649<br>7·8664 | 7·8657 | 94·3 | 0·7299 | 0·027906 | 0·020369 | 1·4669 | 85·22 |
| 0·04000<br>0·04012 | 0·04006 | 10·440<br>10·443 | 10·442 | 92·0 | 0·7121 | 0·037729 | 0·026867 | 2·8611 | 54·91 |
| 0·06685<br>0·06659 | 0·06672 | 12·928<br>12·931 | 12·930 | 90·1 | 0·6974 | 0·047514 | 0·033136 | 4·8527 | 40·25 |
| 0·09950<br>0·09925 | 0·09938 | 15·336<br>15·331 | 15·334 | 88·2 | 0·6827 | 0·057322 | 0·039134 | 7·3589 | 31·38 |
| 0·1469<br>0·1467 | 0·1468 | 17·894<br>17·894 | 17·894 | 86·4 | 0·6687 | 0·068137 | 0·045563 | 11·085 | 25·72 |
| 0·2017<br>0·2000 | 0·2009 | 20·204<br>20·203 | 20·204 | 84·8 | 0·6564 | 0·078243 | 0·051359 | 15·448 | 22·20 |
| 0·2717<br>0·2721 | 0·2719 | 22·668<br>22·666 | 22·667 | 82·6 | 0·6393 | 0·089389 | 0·057153 | 21·326 | 19·99 |
| *Ammoniumchlorid* bei 45°. | | | | | | | | | |
| 0·03476<br>0·03486 | 0·03479 | 7·8649<br>7·8664 | 7·8657 | 94·3 | 0·7299 | 0·027889 | 0·020356 | 2·4398 | 139·2 |
| 0·06425<br>0·06420 | 0·06423 | 10·440<br>10·443 | 10·442 | 92·0 | 0·7121 | 0·037680 | 0·026832 | 4·5885 | 88·52 |
| 0·1020<br>0·1034 | 0·1027 | 12·928<br>12·931 | 12·930 | 90·1 | 0·6974 | 0·047467 | 0·033103 | 7·4724 | 62·23 |
| 0·1586<br>0·1578 | 0·1582 | 15·336<br>15·331 | 15·334 | 88·2 | 0·6827 | 0·057165 | 0·039027 | 11·723 | 50·54 |
| 0·4027<br>0·4021 | 0·4024 | 22·656<br>22·657 | 22·657 | 82·6 | 0·6393 | 0·089159 | 0·056999 | 31·604 | 29·94 |

## Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung des Kalomels durch Alkalichloride ist wesentlich von Temperatur und Konzentration der Chloridlösungen abhängig.

2. Bei Konzentrationselementen mit Kalomelelektroden und sehr verdünnten Lösungen (nicht über 0·02-normal) ist eine Störung durch die Zersetzung des Kalomels nicht wohl zu befürchten. Doch dürfte es sich immerhin empfehlen, die Temperatur möglichst tief zu halten und ausserdem luftfreie Lösungen zu verwenden.

3. Der Einfluss des Luftsauerstoffs ist nicht zu vernachlässigen.

4. Wenn Quecksilber als Quecksilberchlorür quantitativ bestimmt werden soll, so darf nur ein geringer Überschuss des zur Fällung benutzten Chlorids verwandt werden, und die Temperatur ist tunlichst zu erniedrigen.

# Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. Byk.

Von

**Rud. Wegscheider.**

Eine soeben erschienene Abhandlung von Byk[1]) beschäftigt sich mit den Fragen, die ich in meiner Mitteilung: „Zur Kenntnis der Phasenregel“[2]), behandelt habe.

Ich freue mich hervorheben zu können, dass die Unterschiede der beiderseitigen Behandlung der optisch-aktiven Körper nur formaler Natur sind. Die von Byk[3]) angenommene Definition der Phasen deckt sich inhaltlich mit der von mir in Anlehnung an Nernst gemachten Bemerkung, dass die Phasenregel gültig bleibt, wenn man „thermodynamisch gleiche“ Phasen als eine Phase zählt[4]). Die von mir auf Seite 98 gewählte Form der Phasenregel steht damit nicht im Widerspruch; sie bezieht sich, wie Seite 93 und 97 hervorgehoben ist, auf eine andere Betrachtungsweise, die sich der üblichen Auffassung des Phasenbegriffes anschliesst, und bei der „thermodynamisch gleiche“ Phasen als gesonderte Phasen gezählt werden, wenn sie tatsächlich in irgend einer Beziehung verschieden sind.

Byk hat sich auch mit der Wahrscheinlichkeit einer von mir als denkbar, wenn auch mit Gibbs als „völlig unwahrscheinlich“ bezeichneten Abweichung von der Phasenregel beschäftigt, die darin bestehen könnte, dass bei einem unabhängigen Bestandteil vier Phasen koexistieren. Wenn auch Byk die Möglichkeit nicht ganz ausschliesst, dass die Wahrscheinlichkeit dieses Falles einen endlichen Wert annehmen könne[5]), so ist er doch vorläufig der Ansicht, dass nach dem bisher bekannten die Wahrscheinlichkeit unendlich klein ist[6]).

Gegen die Art, wie Byk die Wahrscheinlichkeit eines solchen Gleichgewichts berechnet, habe ich Bedenken. Ein (allerdings wohl nicht ausschlaggebendes) Bedenken bezieht sich darauf, dass man nach meiner Meinung die Zahl der möglichen polymorphen Formen eines

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 465 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).
[3]) Seite 472. [4]) Seite 95—96. [5]) Seite 493.
[6]) Seite 490.

Stoffes im Gegensatz zu Byk als sehr gross ansehen muss. Denn es müssen alle denkbaren (mit keinem Naturgesetz im Widerspruch stehenden) polymorphen Formen (mit Einschluss der unter allen Versuchsbedingungen labilen) berücksichtigt werden. Es ist aber bisher kein Naturgesetz bekannt, welches die Zahl der polymorphen Formen beschränken würde.

Ganz wesentlich erscheint mir aber folgender Einwand. Byk schliesst folgendermassen. Er betrachtet[1]) eine aus den Materialkonstanten gebildete Funktion, welche im Fall der Möglichkeit des erwähnten Quadrupelpunktes Null wird. Von dieser Funktion nimmt er an, dass sie in einem endlichen Intervall alle möglichen Werte annehmen kann, und dass die Zahl dieser Werte ($c$) unendlich von sehr hoher Ordnung sei. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Kombination von drei polymorphen Formen der Funktion der Wert Null erteilt ist, ist nach Byk $\frac{1}{c}$. Ist ferner $\Sigma\left(\frac{fv}{3}\right)$ die über alle Stoffe summierte Zahl der möglichen Kombinationen ohne Wiederholung von je drei Formen desselben Stoffes und daher auch die Zahl der wirklich auftretenden Werte der Funktion, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass irgend ein System von drei polymorphen Formen die Funktion zu Null macht, $\frac{\Sigma\left(\frac{fv}{3}\right)}{c}$. Da $c$ von höherer Ordnung unendlich ist als $\Sigma\left(\frac{fv}{3}\right)$, ist die Wahrscheinlichkeit des Nullwerdens der Funktion unendlich klein.

Ich halte die Annahme, die Funktion könne innerhalb eines bestimmten Intervalles alle möglichen Werte annehmen, so dass $c$ unendlich von sehr hoher Ordnung wird, für unzulässig. Aus der Erfahrungstatsache, dass chemische Veränderungen die Eigenschaften der Stoffe sprungweise ändern, folgt auch, dass die von Byk betrachtete Funktion nicht stetig veränderlich ist. Ich sehe keinen wesentlichen Unterschied zwischen der Schlussweise von Byk und der folgenden. Man frage nach der Wahrscheinlichkeit, dass unter den Siedepunkten bei Atmosphärendruck 100° vorkomme. Die Zahl der existierenden Flüssigkeiten sei $x$, wo $x$ gerade so wie $\left(\frac{fv}{3}\right)$ endlich oder unendlich von niederer Ordnung ist. Die Zahl der denkbaren Temperaturen sei $c$, wo $c$ gerade so wie bei Byk unendlich von hoher Ordnung ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Flüssigkeit den Siedepunkt 100° hat, ist $\frac{1}{c}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine der $x$ möglichen Flüssigkeiten den

[1]) S. 487—489.

Siedepunkt 100° hat, ist dann $\frac{\infty}{c}$. Dieser Wert ist gerade so wie bei Byk unendlich klein. Und doch gibt es den Siedepunkt 100°[1]).

Ich halte mich nicht für berufen, diese Sache nach der mathematischen Seite näher zu erörtern. Das wesentliche scheint mir zu sein, dass man von unstetig veränderlichen Grössen überhaupt nicht annehmen darf, dass sie innerhalb bestimmter Grenzen jeden Wert annehmen können.

---

[1]) Byk hat einen dem Siedepunkt ähnlichen Fall (die Existenz eines kryohydratischen Punktes) behandelt und findet, dass die Existenz eines kryohydratischen Punktes gewiss ist (Seite 488). Aber zu diesem Ergebnis kommt er nur, weil er von vornherein annimmt, dass das betrachtete Temperaturintervall den kryohydratischen Punkt einschliesst (Seite 487); er setzt die Existenz dieses Punktes voraus und muss sie daher im Ergebnis der Rechnung wiederfinden. Würde man den Fall des kryohydratischen Punktes genau so behandeln, wie Byk die Koexistenz von vier Phasen bei einem Bestandteil behandelt, so würde man eine unendlich kleine Wahrscheinlichkeit finden.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium, November 1903.

# Referate.

**101. Elektrolyters Hydrodiffusion.** (Die Diffusion in wässrigen Lösungen von Elektrolyten.) Akademische Abhandlung, Helsingfors 1902, von L. William Öholm. Sep. v. Verf. 110 S. 1902. Um eine genaue Prüfung der Nernstschen Diffusionstheorie (2, 613) durchzuführen, hat Verf. eine grosse Menge Diffusionskoeffizienten von wässrigen Lösungen von Elektrolyten (*NaCl*, *KCl*, *LiCl*, *KJ*, *HCl*, $CH_3COOH$, *KOH*, *NaOH*) in sehr verschiedenen Konzentrationen (äusserste Grenzen 5·43-norm. und 0·009-norm.) gemessen. Der Apparat war ein modifizierter Schefferscher (2, 390); der Unterschied bestand wesentlich darin, dass die Ausleerung der Flüssigkeit hier nach unten geschah, wodurch die Vermischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten auf ein Minimum reduziert wurde. Die Versuche wurden im Dunkeln (Keller) unter sehr konstanten Verhältnissen ausgeführt. Die Temperaturkoeffizienten wurden besonders bestimmt; die verschiedenen Substanzen hatten alle verschiedene Werte. Aus den Zahlenwerten schliesst Verf., dass der Diffusionstemperaturkoeffizient für Elektrolyte gleich ist der Summe aus den Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes und des Leitvermögens. Die gefundenen Diffusionskoeffizienten sind für 18°:

| *n* | *NaCl* | *KCl* | *LiCl* | *KJ* | *HCl* | $CH_3COOH$ | *NaOH* | *KOH* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·01 | 1·170 | 1·460 | 1·000 | 1·460 | 2·324 | 0·930 | 1·432 | 1·903 |
| 0·02 | 1·152 | 1·431 | 0·980 | 1·428 | 2·285 | 0·910 | 1·404 | 1·889 |
| 0·05 | 1·139 | 1·409 | 0·971 | 1·412 | 2·251 | 0·895 | 1·386 | 1·872 |
| 0·10 | 1·117 | 1·389 | 0·951 | 1·391 | 2·229 | 0·884 | 1·364 | 1·854 |
| 0·20 | 1·098 | 1·367 | 0·929 | 1·380 | 2·202 | 0·871 | 1·342 | 1·843 |
| 0·50 | 1·077 | 1·345 | 0·919 | 1·372 | 2·188 | 0·856 | 1·310 | 1·841 |
| 1·00 | 1·070 | 1·330 | 0·920 | 1·366 | 2·217 | 0·833 | 1·290 | 1·855 |
| 2·00 | — | 1·320 | 0·928 | — | — | — | 1·259 | 1·892 |
| 2·8 | 1·064 | — | — | 1·434 | — | — | — | — |
| 3·6 | — | 1·338 | — | — | — | — | — | — |
| 4·2 | — | — | 0·956 | — | — | — | — | — |
| 5·5 | 1·065 | — | — | 1·549 | — | — | — | — |

Anschliessend an frühere Beobachtungen findet Verf. allgemein, dass der Diffusionskoeffizient für Elektrolyte, welche keine Molekularaggregate bilden (sowie Essigsäure) bei der Verdünnung erst bis zu einem Minimalwert sinkt, um dann bei weiterer Verdünnung wieder zu steigen.

Der Vergleich der gefundenen Werte mit den nach der Nernstschen Theorie erwarteten zeigt für die Salze eine vollständige Übereinstimmung, während die Säuren und Alkalien ziemlich abweichende Werte ergeben, was Verf. auf die mangelhaft bekannten Wanderungsgeschwindigkeiten für Wasserstoff- und Hydroxylionen in äusserst verdünnten Lösungen zurückführt.

Weiter hat Verf. im einzelnen den osmotischen Druck (aus eigenen und frühern Gefrierpunktsmessungen) und die innere Reibung für jede Lösung be-

rechnet, um die Abhängigkeit dieser Grössen von der Konzentration zu finden. Nach der Nernstschen Theorie soll die Grösse: osmotischer Druck durch innere Reibung mal Diffusionskoeffizient von der Konzentration unabhängig sein. Dies ist nur vereinzelt der Fall; die Ursache der Abweichungen sucht Verf. durch einen systematischen Fehler in der Bestimmung der mittlern Konzentration zu erklären.

Bei der Betrachtung des Dissociationsgrades (aus Leitfähigkeitsbestimmungen) und des Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Körper und Konzentrationen findet Verf. schliesslich, unter Zugrundelegung der Nernstschen Theorie, dass die innere Reibung der undissociierten Molekel ($f'$) etwas kleiner ist als die Summe ($f$) der innern Reibungen der betreffenden Ionen, und dass das Verhältnis $f':f$ für verschiedene Salze gleichzeitig mit dem Leitvermögen wächst.

*Chr. Winther.*

---

**102. Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar und die umgekehrte Reaktion. Einfluss des Druckes und der Temperatur** von H. Pelabon (Compt. rend. **132**, 774—777. 1901). Lässt man Wasserstoff auf Realgar in Gegenwart von überschüssigem Arsenik im geschlossenen Glasrohr einwirken, so beobachtet man, dass das Verhältnis $R$ des Partialdruckes des entstandenen Schwefelwasserstoffs zum Gesamtdrucke nur von der Temperatur, nicht aber vom Gesamtdrucke abhängig ist. Ist Arsenik nicht zugegen, so wächst der Wert von $R$ mit abnehmendem Druck. Bei der umgekehrten Reaktion — Arsenik, Schwefelwasserstoff — beobachtet man das Gegenteil: $R$ wächst mit zunehmendem Gesamtdruck. Alle diese Beobachtungen stehen im Einklange mit den thermodynamischen Forderungen und lassen sich unter den entsprechenden Voraussetzungen aus der Formel $\frac{P_1^2 P_2^4}{P_3^4 P_4} = F(T)$ ableiten, die sich auf die Reaktion:

$$As_2S_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2H_2S + As_2$$

bezieht.

*M. Herschkowitsch.*

---

**103. Über den thermochemischen Wert der monosubstituierten Benzoesäuren** von G. Massol (Compt. rend. **132**, 780—781. 1901). Es sind die Neutralisationswärmen mehrerer Benzoesäuren mit Natriumhydroxyd bestimmt und folgende Werte gefunden worden.

| | |
|---|---|
| Benzoesäure | + 174·0 Kal. |
| Orthooxybenzoesäure | 191·5 „ |
| Metaoxybenzoesäure | 177·7 „ |
| Paraoxybenzoesäure | 177·9 „ |
| Orthobrombenzoesäure | 179·9 „ |
| Parabrombenzoesäure | 173·9 „ |
| Orthochlorbenzoesäure | 188·7 „ |
| Orthojodbenzoesäure | 177·3 „ |
| Orthonitrobenzoesäure | 203·6 „ |
| Metanitrobenzoesäure | 193·9 „ |
| Paranitrobenzoesäure | 193·1 „ |

*M. Herschkowitsch.*

---

**104. Über die reduzierenden Eigenschaften des Magnesiums und Aluminiums** von A. Duboin (Compt. rend. **132**, 826—828. 1901). Ein Gemisch aus metallischem Aluminium und Tonerde gibt, wenn es an einem Punkte zum Glühen gebracht wird, $Al_2O$. Magnesium und auch Aluminium verbrennt in einer Wasserstoffatmosphäre auf Kosten des Sauerstoffs von phosphorsaurem Kalk; das Reaktionsprodukt entwickelt beim Behandeln mit Wasser Phosphorwasserstoff.

*M. Herschkowitsch.*

---

**105. Verallgemeinerung des Gesetzes von Trouton** von de Forcrand (Compt. rend. **132**, 879—882. 1901). Die Regel von Trouton, die bekanntlich aussagt, dass die molekulare Verdampfungswärme der Siedetemperatur in absoluter Zählung proportional ist: $\frac{L}{T} = K$, lässt sich verallgemeinern, wenn neben der Verdampfungswärme $L$ noch die Schmelzwärme $S$ berücksichtigt wird, und lautet alsdann: die Erstarrungswärme eines beliebigen Gases ist seiner Siedetemperatur unter Atmosphärendruck proportional oder $\frac{L+S}{T_1} =$ konst. Die Konstante beträgt ungefähr 32. Die Regel in ihrer verallgemeinerten Form umfasst auch den Fall, dass das erstarrende Gas, bezw. Gasgemisch eine chemische Verbindung eingeht. Die Formel lautet alsdann $\frac{L+S+q}{T_1} =$ konst, worin $q$ die Bildungswärme des neuen Stoffes im festen Zustande aus den Bestandteilen ebenfalls im festen Zustande, $T_1$ die Temperatur bedeutet, bei der der Gesamtdruck 760 mm erreicht. Da die Konstante auch in diesem Falle denselben Wert behält, so lautet die Formel $\frac{L+S}{T_1} = \frac{L+S+q}{T} = K$.

*M. Herschkowitsch.*

---

**106. Eine neue Methode zur Charakterisierung der Farbstoffe. Anwendung auf die Indophenole** von C. Camichel und P. Bayrac (Compt. rend. **132**, 882—885. 1901). Die Verff. untersuchten das Lichtabsorptionsvermögen der Indole in verschiedenen Lösungen. Trägt man auf den Abscissen die Wellenlängen, auf den Ordinaten die Koeffizienten der Lichtdurchlässigkeit ab, so erhält man eine parabolische Kurve mit der konvexen Seite nach der Abscisse gekehrt. Der tiefste Punkt der Kurve, entsprechend dem Minimum der Durchlässigkeit, ändert seine Lage nicht, wenn die Konzentration der Lösung sich ändert, für Stoffe, deren Absorption der Konzentration proportional ist; er ändert sich aber mit Änderung des Lösungsmittels. Die Anwendung dieser Untersuchung auf die Indophenole ergab folgende Resultate: 1. Die Substitution eines tertiären Stickstoffs durch einen primären verschiebt das Minimum der Durchlässigkeit nach dem brechbarern Ende des Spektrums unabhängig vom Lösungsmittel. 2. Eine Orthosubstitution in der Phenolgruppe des Indophenols hat eine beträchtliche Verschiebung des Minimums der Durchlässigkeit zur Folge; eine entsprechende Metasubstitution hat dagegen einen nur geringen Einfluss auf die Lage des Minimums.

*M. Herschkowitsch.*

---

**107. Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd** von Berthelot (Compt. rend. **132**, 897—904. 1901). Verf. konstatierte, dass die Reaktion $Ag_2O + H_2O_2$ sehr verwickelt verläuft, indem sich

zuerst wahrscheinlich Silberdioxyd $Ag_2O_2$ bildet, das aber sehr unbeständig ist und seinerseits in metallisches Silber und Sauerstoff zerfällt oder aber mit Silberoxyd Silbersesquioxyd gibt. *M. Herschkowitsch.*

---

**108. Wirkung der Radiumstrahlen auf Selenium** von E. Bloch (Compt. rend. **132**, 914—915. 1901). Verf. konstatierte, dass Radiumstrahlen wie alle andern Lichtarten den elektrischen Widerstand des Seleniums vermindern. So betrug der Widerstand eines nach Siemens konstruierten Selenelements im Dunkeln 30100 $\omega$, im diffusen Lichte 800—1000 $\omega$ weniger, von einer elektrischen Glühlampe in einer Entfernung von 80 cm beleuchtet, fiel der Widerstand schon nach einigen Minuten auf 15000 $\omega$ und erreichte dann im Dunkeln langsam den ursprünglichen Wert. Unter der Einwirkung von Radiumstrahlen eines radiumhaltigen Baryumkarbonatpräparats nahm der Widerstand desselben Elements um 1100 $\omega$ ab. Nach Entfernung des Präparats stieg der Widerstand wieder langsam an. *M. Herschkowitsch.*

---

**109. Schnelle Messung der Oberflächenspannung** von Ph. A. Guye und L. Perrot (Compt. rend. **132**, 1043—1046. 1901). Die Messung der Oberflächenspannung nach der Tropfmethode von Duclaux muss ausser der von Duclaux selbst erwähnten Korrektion, die sich auf die Ausflusszahl der Tropfen bezieht, noch einer zweiten Korrektion unterworfen werden, die sich auf die Dauer der Bildung eines einzelnen Tropfens bezieht. Die Verff. geben eine empirische Formel, die beide Korrektionen enthält. *M. Herschkowitsch.*

---

**110. Über die Osmose durch eine Ferrocyankupfermembran** von G. Flusin (Compt. rend. **132**, 1110—1112. 1901). Verf. fand, dass die Geschwindigkeit der Osmose für ein und dasselbe Gefäss proportional dem osmotischen Drucke, bezw. umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist. Untersucht wurden 1—2%ige Lösungen von Saccharose, Glucose, Amygdalin, Antipyrin und Harnstoff. Die Lösung des letztern Stoffes zeigte einige Abweichung, die sich aber auf die Durchlässigkeit der Membran für diesen Stoff zurückführen lässt. *M. Herschkowitsch.*

---

**111. Über die Legierungen von Aluminium. Verbindungen von Aluminium und Wolfram** von L. Guillet (Compt. rend. **132**, 1112—1115. 1901). Verf. erhielt, indem er nach der Goldschmidtschen Methode Wolframoxyd mit Aluminium reduzierte, kristallinische Verbindungen der beiden Metalle, und zwar $AlWo_2$, $Al_4Wo$ und $Al_3Wo$, je nach dem Mengenverhältnisse des ursprünglichen Gemisches. *M. Herschkowitsch.*

---

**112. Über eine Antimonquecksilberjodidverbindung** von A. Granger (Compt. rend. **132**, 1115—1116. 1901). Durch mehrstündiges Erhitzen von Quecksilber mit Antimonjodid in einem geschlossenen Glasrohr auf 300° erhielt Verf. prismatische Kristalle von der Zusammensetzung $Hg_5Sb_4J_4$. Die Kristalle werden in der Wärme zersetzt, von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen aber von Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und manchen anderen Reagenzien. *M. Herschkowitsch.*

---

**113. Über einen kristallinischen Kalk** von Ad. Jouve (Compt. rend. **132**, 1117—1118. 1901). Verf. erhielt in einem elektrischen Ofen, der mit 250 Amp. bei 50 Volt ging, bevor sich noch Calciumkarbid bildete, durchsichtige prismatische Kristalle von fast reinem Calciumoxyd, die wahrscheinlich aus dem zum Schmelzen oder zum Verdampfen gelangten Calciumoxyd entstanden. Die Kristalle besitzen ein spez. Gewicht von etwa 2·5 und werden rasch undurchsichtig infolge Bildung von Karbonat. *M. Herschkowitsch.*

---

**114. Über die molekularen Depressionen der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers durch Auflösen von Halogensalzen von Kalium, Natrium, Rubidium, Lithium und Ammonium; die Beziehungen der Depressionen unter einander** von L. C. de Coppet (Compt. rend. **132**, 1218—1220. 1901). Die molekularen Depressionen der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers unter die Temperatur von 3·982° betragen für:

| | Chlorid | Bromid | Jodid |
|---|---|---|---|
| Rubidium | — 11·7° | 13·2° | 15·6° |
| Kalium | — 11·6 | 12·8 | 15·4 |
| Natrium | — 13·2 | 14·5 | 17·0 |
| Lithium | 6·0 | 7·0 | 8·3 |
| Ammonium | 7·2 | 8·7 | 11·1 |

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, handelt es sich hier um eine Eigenschaft, die sowohl von der Natur des Metalls, als von der des Halogens abhängig ist. *M. Herschkowitsch.*

---

**115. Über die Dichte der Legierungen** von Edm. van Aubel (Compt. rend. **132**, 1266—1267. 1901). Verf. fand für die Legierung, deren Zusammensetzung der Formel *AlSb* entspricht, ein spezifisches Gewicht von 4·2176 bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°, während es 5·2246 betragen würde, falls keinerlei Volumenänderung beim Zusammenschmelzen der Bestandteile stattgefunden hätte. Die Volumenvergrösserung beträgt also rund 24%. Bekanntlich liegt der Schmelzpunkt dieser Legierung mehr als 400° höher, als der höchste Schmelzpunkt ihrer Bestandteile. *M. Herschkowitsch.*

---

**116. Über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion. Wahre Gleichgewichte** von Jouniaux (Compt. rend. **132**, 1270—1272. 1901). Die Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorsilber bei höherer Temperatur führt zu einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten erreicht wird. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$H_2 + 2\,AgCl = 2\,Ag + 2\,HCl.$$

Die thermodynamische Forderung, dass mit steigendem Druck die Menge der Salzsäure zunimmt, findet sich erfüllt. Ebenfalls erfüllt ist die Forderung, dass die Salzsäure mit steigender Temperatur zunimmt, entsprechend dem Umstande, dass die Reaktion mit negativer Wärmetönung verläuft. Die aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur nach der bekannten Formel berechnete Wärmetönung (6790 Kal.) steht mit der von Berthelot direkt gefundenen (7000 Kal.) in guter Übereinstimmung. *M. Herschkowitsch.*

---

**117. Über die Legierungen des Aluminiums. Verbindungen von Aluminium und Molybdän** von L. Guillet (Compt. rend. **132**, 1322—1325. 1901). Ähnlich wie die Aluminium-Wolframlegierungen (Ref. 111) stellte Verf. Aluminium-Molybdänlegierungen dar, von denen die den Formeln *AlMo* und $AlMo_7$ entsprechenden gut ausgebildete Kristalle darstellen. Diese Legierungen werden von Säuren, nicht aber von kochendem Wasser angegriffen. *M. Herschkowitsch.*

---

**118. Über die Legierungen von Aluminium und Magnesium** von Boudouard (Compt. rend. **132**, 1325—1327. 1901). Trägt man auf den Abscissen die Zusammensetzung der Legierungen aus den in der Überschrift genannten Metallen und auf den Ordinaten die zugehörigen Schmelztemperaturen ab, so erhält man eine Kurve, die zwei Maxima (455 und 462°) und drei Minima (356, 445 und 432°) aufweist. Die den Maximis entsprechenden Legierungen $AlMg_2$ und *AlMg* betrachtet Verf. als chemische Verbindungen. *M. Herschkowitsch.*

---

**119. Über die zellenartige Struktur einiger Metalle** von G. Cartaud (Compt. rend. **132**, 1327—1329. 1901). Giesst man die geschmolzenen Metalle: Blei, Zinn, Zink, Kadmium, Wismut auf eine geneigte Glasplatte derart aus, dass das Metall rasch in einer ziemlich dünnen Schicht erstarrt, und betrachtet man die erstarrte Oberfläche unter einer 200fachen Vergrösserung, so erscheint Wismut deutlich kristallinisch, während die andern Metalle als ein Netz von zusammenhängenden Zellen erscheinen. *M. Herschkowitsch.*

---

**120. Über die experimentelle Bestätigung eines Gesetzes der chemischen Mechanik** von H. Pelabon (Compt. rend. **132**, 1411—1413. 1901). Verf. untersuchte das Gleichgewicht des Systems $HgS + H_2 \rightleftarrows H_2S + Hg$ und fand die thermodynamische Formel $\frac{P_1P_2}{P_3P_4} = f(T)$ vollständig bestätigt. $P_1P_2$ u. s. w. bedeuten die Dampfdrucke der einzelnen Stoffe des Systems. *M. Herschkowitsch.*

---

**121. Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen** von E. Rothé (Compt. rend. **132**, 1478—1481. 1901). Mit einem im Prinzip dem Lippmannschen Elektrometer gleichen Apparate untersuchte Verf. die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration des Elektrolyten. Als Lösungen wurden benutzt: Quecksilbersulfat in Schwefelsäure, bezw. Quecksilberchlorid in Salzsäure. Die Resultate stehen vollständig im Einklange mit der Ionentheorie. *M. Herschkowitsch.*

---

**122. Über ein neues Element, das Europium** von E. Demarçay (Compt. rend. **132**, 1484—1486. 1901). Durch eine Reihe wiederholter Fraktionierungen gelang es dem Verf., ein vollständig von Samarium freies Oxyd eines neuen Elements zu erhalten. Schon geringe Mengen des Oxyds geben, dem Calciumsulfat beigemengt, ein Fluoreszenzspektrum, das sich hauptsächlich durch drei helle Bänder in der Nähe von $\lambda$ 609, 576 und 593 $\mu\mu$ auszeichnet. Verf. schlägt für das Element den Namen Europium vor. *M. Herschkowitsch.*

---

**123. Trennung des Kobalts von Nickel auf elektrischem Wege** von Balachowsky (Compt. rend. **132**, 1492—1495. 1901). Auf Grund dessen, dass die Differenz der Zersetzungspotentiale der überschriebenen Metalle anwächst, falls sie sich im Zustande einer wässrigen Lösung ihrer komplexen Salze befinden, gründet Verf. ein Trennungsverfahren. Auf 1 g der in Lösung befindlichen Metalle setzt man 10 g Ammoniumsulfocyanat, etwa 3 g Harnstoff und 3—6 ccm Ammoniak hinzu, verdünnt das Ganze auf 300—350 ccm und elektrolysiert mit höchstens 1 Volt Spannung und mindestens 0·8 Amp. bei 70—80°. Unter diesen Umständen scheidet sich nur Nickel allein ab. Der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Bei stärkerer Spannung (1·2 Volt) scheidet sich auch Kobalt aus.

*M Herschkowitsch.*

---

**124. Über die Einwirkung von Sonnenstrahlen auf Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff** von Jouniaux (Compt. rend. **132**, 1558—1560. 1901). Wird Chlorsilber in einem geschlossenen Rohr in einer Wasserstoffatmosphäre dem Lichte ausgesetzt, so erfolgt eine Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von Salzsäure. Die Reaktion verläuft nur nach einer Richtung, indem metallisches Silber mit Salzsäure im Lichte nicht reagieren. *M. Herschkowitsch.*

---

**125. Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Lösungen von Metallsalzen** von A. Mailhe (Compt. rend. **132**, 1560—1563. 1901). Entgegen dem von Rose aufgestellten Satz, dass Quecksilberoxyd nur auf Chloride und nicht auf andere Salze in wässriger Lösung reagiere, stellt Verf. fest, dass Quecksilberoxyd sich auch mit andern Salzen umsetzt, insbesondere mit Nitraten, indem sich jedesmal basische Doppelsalze ausscheiden, z. B. $Hg.ZnO(NO_3)_2H_2O$, $Hg.CoO(NO_3)_24H_2O$ u. s. w. Erwärmt man die Nitratlösungen, so geht das Quecksilberoxyd in Lösung, beim Erkalten derselben aber scheiden sich die jeweiligen basischen Salze aus.

*M. Herschkowitsch.*

---

**126. Eine neue Behandlung des Niobits. Darstellung und Eigenschaften des metallischen Niobiums** von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 20—25. 1901). Der Niobit wird mit Zuckerkohle innig gemengt und im elektrischen Ofen reduziert: dabei verflüchtigen sich Mangan, Eisen und Silicium. Der hinterbleibende Regulus wird über das Kaliumfluoxyniobat von Tantal befreit und einer nochmaligen Reduktion im elektrischen Ofen unterzogen. Es resultiert ein Metall, welches noch bis 3·4% gebundenen Kohlenstoff enthält. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt oberhalb 1800°. Es ist chemisch ziemlich träge: von Fluor wird es bei gelindem Erwärmen angegriffen; Chlor verbindet sich mit ihm erst bei 200°, noch schwerer Brom und Jod. Auch im Sauerstoff verbrennt es erst bei 400°. Bei höherer Temperatur ist das metallische Niobium im stande, Reduktionswirkungen auszuüben, so auf Schwefeldioxyd, Oxyde des Stickstoffs, sogar auf Kohlensäure und Phosphorpentoxyd. Von Interesse ist seine katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Ammoniakgases, welche bei Rotglut, und zwar vollständig stattfinden soll. *Centnerszwer.*

---

**127. Über die Brechungsexponenten der Gemische zweier Flüssigkeiten** von J. v. Kowalski und J. v. Modzelewski (Compt. rend. **133**, 33—35. 1901).

Die Verff. finden, dass man den Brechungsexponenten eines Gemisches nach der Mischungsregel sowohl mittels der $n^2$-Formel, wie auch mittels der einfachen (Gladstoneschen) Formel berechnen kann (vergl. auch Ostwald, Lehrbuch 1, 422. Ref.). An Zahlen enthält die Abhandlung Brechungsexponenten der Gemische: Äthylalkohol + Benzol, Äthylalkohol + Toluol, Chloroform + Äther.

*Centnerszwer.*

---

**128. Zur Acidimetrie der Arsensäure** von A. Astruc und J. Tarbouriech (Compt. rend. **133**, 36—38. 1901). Ein Mol Arsensäure ($H_3AsO_4$) verbraucht 1 Mol Alkali zur Neutralisation mit Methylorange als Indikator, hingegen 2 Mole Alkali bei Anwendung von Phenolphtaleïn. Somit verhält sich die Arsensäure analog der Phosphorsäure (vergl. Diese Zeitschr. **24**, 296. 1897. Ref.). Eine Methode zur Titration der Arsensäure durch Fällung mittels eines Erdalkalichlorids wird beschrieben.

*Centnerszwer.*

---

**129. Die Rolle des osmotischen Druckes beim Schutz der lebenden Zelle gegen Kälte** von d'Arsonval (Compt. rend. **133**, 84—86. 1901). Die Tatsache, dass verschiedene Mikroorganismen ihre Lebensfähigkeit nach wochenlangem Verweilen in flüssiger Luft nicht verlieren, beweist, dass ihr flüssiger Zellinhalt bei einer so niedern Temperatur noch nicht erstarrt. Diese enorme Erniedrigung des Gefrierpunkts wird mit dem hohen osmotischen Druck der Zelle in Verbindung gebracht. Folgender Versuch wird beschrieben: Bierhefe wurde in hypertonische Salzlösungen gebracht, welche ihren osmotischen Druck erniedrigten, ohne sie zu töten. Daraufhin wurde sie in flüssiger Luft abgekühlt, und sofort trat auch der Tod ein. Es erscheint demnach als möglich, den osmotischen Druck der Zelle aus ihrer „Tötungstemperatur" zu bestimmen.

*Centnerszwer.*

---

**130. Thermische Untersuchung der Hydrate des Kaliumhydroxyds** von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 157—159. 1901). Gemische von $1\,KOH + nH_2O$, wo $n = 0{\cdot}25$ bis 2 Mole, wurden in überschüssigem Wasser gelöst und die Lösungswärme bestimmt. Zwei neue Hydrate wurden, ausser dem bekannten: $KOH.2H_2O$, „entdeckt", und zwar $KOH.0{\cdot}5H_2O$ und $KOH.H_2O$.

*Centnerszwer.*

---

**131. Einige Beobachtungen am Uran bei sehr tiefer Temperatur** von H. Becquerel (Compt. rend. **133**, 199—202. 1901). Bei der Temperatur der flüssigen Luft unterscheidet sich die Strahlung des Urans nicht wesentlich — in Bezug auf ihre Intensität — von der Strahlung bei gewöhnlicher Temperatur. Verf. wiederholte auch die Versuche von Dewar (Bakerian Lecture, Juni 1901) über das Leuchten des Urans beim Abkühlen, und findet die Schlüsse dieses Forschers bestätigt.

*Centnerszwer.*

---

**132. Darstellung des reinen Ceroxyds** von J. Sterba (Compt. rend. **133**, 221—223. 1901). Verf. hat reines Cerdioxyd, $CeO_2$, nach der Methode von Wyrouboff und Verneuil (Compt. rend. **124**, 1230) dargestellt, indem er Ceronitrat elektrolytisch oxydierte und die Lösung des Cerisalzes durch Ammoniak fällte.

*Centnerszwer.*

---

**133. Thermische Untersuchung der Hydrate des Natriumhydroxyds** von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 223—226. 1901). Ähnlich wie beim Kaliumhydroxyd (siehe Ref. Nr. 130) wird auch beim Natriumhydroxyd die Lösungswärme der Gemische: $1\,KOH + nH_2O$ in überschüssigem Wasser gemessen. Ein Maximum der Wärmeentwicklung: 30·2 kj. (7·22 Kal.) entspricht einem Gemisch von der Zusammensetzung $KOH + 0{\cdot}644\,H_2O$, woraus auf die Existenz eines festen Hydrats: $3\,NaOH\,.\,2\,H_2O$ geschlossen wird. Die Lösungswärme des reinen $NaOH$ wird in Übereinstimmung mit Berthelot (Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 521) und mit Thomsen (Thermochem. Unters. **3**, 230) angegeben zu:

$$+ 40{\cdot}9\text{ kj.} + 0{\cdot}20\,(t-10)\,[+ 9{\cdot}78\text{ Kal.} + 0{\cdot}048\,(t-10)].$$

Es wird festgestellt, dass die ersten Portionen Wasser bei Berührung mit Alkali weniger Wärme entwickeln als die darauf folgenden: eine Erklärung dieser Tatsache wird nicht gegeben. *Centnerszwer.*

---

**134. Einwirkung des Kupferhydroxyds auf Lösungen der Metallsalze** von A. Mailhe (Compt. rend. **133**, 226—228. 1901). Kupferoxydhydrat von der Formel $Cu_4O_2(OH)_2$ liefert beim Erwärmen mit Salzlösungen gemischte basische Salze von der allgemeinen Formel: $MeX_2\,.\,xCuO\,.\,yH_2O$, wo $Me$ ein zweiwertiges Metall, $X$ ein Haloid und $x$ und $y$ einfache ganze Zahlen bezeichnen. *Centnerszwer.*

---

**135. Einwirkung des Silbers auf Bromwasserstoff und die Gegenreaktion** von Jouniaux (Compt. rend. **133**, 228—230. 1901). Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium des Gleichgewichts:

$$2\,Ag + 2\,HBr \rightleftarrows 2\,AgBr + H_2.$$

Durch Druckerniedrigung wird das Gleichgewicht nach der Seite des Bromwasserstoffs, d. h. desjenigen Systems, dessen Bildung mit einer Volumenvergrösserung verbunden ist, verschoben:

| Druck | % $HBr$ im Gleichgewicht |
|---|---|
| 760 mm | 9·42 % |
| 380 mm | 10·76 % |

Das Gleichgewicht kann von beiden Seiten erreicht werden. Seine Abhängigkeit von der Temperatur wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

| Temperatur | % $HBr$ im Gleichgewicht |
|---|---|
| 448° | circa 3 % |
| 550° | 8·41 % |
| 600° | 10·68 % |
| 650° | 13·47 % |
| 700° | 15·64 % |

Beim Erwärmen wird also dasjenige System bevorzugt, welches unter Wärmeabsorption gebildet wird ($HBr$). Auf Grund der Gleichung von Le Chatelier wird die Reaktionswärme zu — 57·31 kj. (13700 kal.) berechnet, während sich aus den direkten Messungen von Berthelot ergibt:

$$AgBr + H = Ag + HBr - 61{\cdot}9\text{ kj. (14800 kal.)}$$

Die Übereinstimmung ist gut. *Centnerszwer.*

---

**136. Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf substituierte Ammoniumchloride der Fettreihe** von F. Bidet (Compt. rend. **133**, 238—239. 1901).

Den Gegenstand der Arbeit bildet das Gleichgewicht folgender Reaktionen:

$$NH_3(C_2H_5)Cl + NH_3 \rightleftarrows NH_3(C_2H_5) + NH_4Cl$$

und:

$$NH_2(C_2H_5)_2Cl + NH_3 \rightleftarrows NH(C_2H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Das Gleichgewicht dieser Systeme, wovon jedes aus drei Phasen und zwei Bestandteilen besteht, muss nach der Phasenregel durch einen bei gegebener Temperatur konstanten Druck des Gasgemisches: Ammoniak + Amin begrenzt sein, was der Verfasser auch konstatiert. Der Gleichgewichtsdruck beträgt für Monoäthylammoniumchlorid:

| Temperatur: | 0° | 9·8° | 16·6° |
|---|---|---|---|
| Druck: | 340 mm | 462 mm | 555 mm, |

für das Diäthylammoniumchlorid:

| Temperatur: | 0° | 9·5° | 13·5° |
|---|---|---|---|
| Druck: | 891 mm | 1167 mm | 1301 mm. |

Insbesondere ist der Gleichgewichtsdruck vom Anfangsdruck des Ammoniaks unabhängig (sofern natürlich die feste Phase im Überschuss vorhanden).

*Centnerszwer.*

---

**137. Über die Radioaktivität der Radiumsalze** von P. Curie und A. Debierne (Compt. rend. **133**, 276—279. 1901). Man kann einem inaktiven Stoff (Wasser) temporäre Radioaktivität aufzwingen, und zwar auf folgende Weise: 1. durch Auflösung des Radiumsalzes im Wasser und Destillation; 2. durch Nebeneinanderstellen des Wassers und der Salzlösung unter einer Glocke; 3. durch Eintauchen einer Celluloidkapsel mit dem Radiumsalz in Wasser. Die temporäre Radioaktivität verliert sich schnell; auch die Lösung des Radiumsalzes verliert ihre Radioaktivität allmählich, aber sie kann durch Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr wieder aktiviert werden. Verff. betrachten diese Vorgänge als analog den kalorischen Phänomenen. Eine Form der „radioaktiven Energie" wird angenommen und ihr Intensitäts- und Kapazitätsfaktor definiert. *Centnerszwer.*

---

**138. Über die Kontinuität des Spektrums glühender fester Körper und Flüssigkeiten** von L. Décombe (Compt. rend. **133**, 282—284. 1901). Verf. hält die Kontinuität des Spektrums genannter Körper für scheinbar und schreibt sie einer Übereinanderlagerung der von der Oberflächenschicht ausgesandten Strahlen zu. Auf Grund dieser Annahme berechnet Verf. den „Zwischenraum" zwischen Molekülen zu $> {}^1/_{30000}\,\mu$. *Centnerszwer.*

---

**139. Über das Neodymchlorid** von C. Matignon (Compt. rend. **133**, 289—291 1901). Dieses Salz kristallisiert aus salzsaurer Lösung mit 6 Molen Wasser. Dichte des Hexahydrats = 2·282 bei 16·5°; Löslichkeit: 49·6% bei 13°, 58·4% bei 100° (berechnet auf wasserfreies Salz in 100 Teilen Lösung).

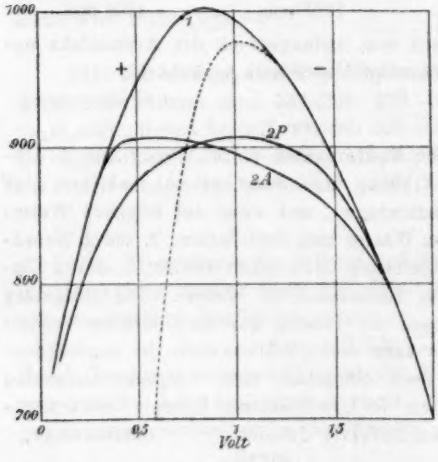
$$NdCl_3 . 6H_2O + \text{aq} = NdCl_3 . \text{aq} + 31{\cdot}79\text{ kj.}\quad (7{\cdot}60\text{ cal.})$$

Das Hexahydrat verliert beim Erwärmen im Chlorwasserstoffstrom 5 Mole Wasser bei 105°; das letzte Mol Wasser geht erst bei 160° weg. Das anhydrische Salz ist äusserst hygroskopisch und zerfliesslich. Die Lösungswärme beträgt 145·5 kj. (34·8 cal.). Daraus lässt sich unter Zugrundelegung der Lösungswärme des Hexahydrats die Hydratationswärme berechnen:

$NdCl_3(fest) + 6H_2O(fest) = NdCl_3 . 6H_2O(fest) + 78{\cdot}65$ kj. (18 kal.)
Das Molekulargewicht des wasserfreien Neodymchlorids wurde nach der Siedemethode in Äthylalkohol bestimmt; es ergab sich im Mittel 237 (ber. Mol.-Gew.: $NdCl_3 = 250$); die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in Wasser beträgt 61·7, woraus sich für $i$ der Wert 3·3 ergibt. Aus den zuletzt angeführten Daten lässt sich schliessen, dass: 1. das Neodym ein dreiwertiges Metall ist; 2. dass seinen Salzen die einfache Formel: $NdX_3$ zukommt. *Centnerszwer.*

---

**140. Über die elektrokapillare Wirkung der undissociierten Moleküle** von Gouy (Compt. rend. **133**, 284—287. 1901). Über die Methode und frühere Versuche des Verf. ist schon berichtet worden (Diese Zeitschr. **37**, 751). Die vorliegende Abhandlung enthält eine Zusammenfassung der Versuche an 160 organischen Stoffen, welche in einer normalen Lösung von $Na_2SO_4$ gelöst und auf ihre elektrokapillare Wirksamkeit untersucht wurden. Zeichnet man als Abscissen die Potentiale des Quecksilbers, als Ordinaten die Höhen des Quecksilbers in der Kapillare, so erhält man beistehende Kurven, von denen Kurve 1 sich auf eine reine Lösung von $Na_2SO_4$, die Kurven $2A$ und $2P$ auf dieselbe Lösung mit Zusatz von Isobutylalkohol, resp. Phenol beziehen. Der Zusatz des Nichtelektrolyten bewirkt also immer eine Erniedrigung der elektrokapillaren Höhe. Die punktierte Kurve bezeichnet die Erniedrigung durch Zusatz eines Elektrolyts ($KJ$) zur $Na_2SO_4$-Lösung. Der Unterschied in der elektrokapillaren Wirksamkeit der nicht dissociierten Stoffe gegenüber derjenigen der Anionen geht aus der beistehenden Zeichnung hervor. *Centnerszwer.*




---

**141. Über die Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat mit Natriumsulfat** von Massol und Maldès (Compt. rend. **133**, 287—289. 1901). Der Inhalt dieser Mitteilung kann hier übergangen werden, da durch die Untersuchung von J. Koppel (**42**, 1) bereits der Nachweis erbracht ist, dass die Bestimmungen der Verff. zum Teil nicht richtig sind. *Centnerszwer.*

---

**142. Legierungen des Aluminiums mit Molybdän** von L. Guillet (Compt. rend. **133**, 291—293. 1901). Durch Reduktion der Molybdänsäure mit Aluminium und Behandlung der gepulverten Schmelze mit verdünnter Salzsäure erhielt der Verf. 6 verschiedene Individuen, welche für chemische Verbindungen angesehen werden: $Al_7Mo$, $Al_3Mo$, $Al_2Mo$, $AlMo$, $AlMo_4$, $AlMo_{10}$. *Centnerszwer.*

---

**143. Kristallisation des Ceroxyds** von J. Sterba (Compt. rend. **133**, 294—295. 1901). Verf. erhielt nach dem Verfahren von Nordenskjöld, durch Schmelzen des amorphen Oxyds mit Natriumchlorid, Borax und Natriumsulfat, farblose Kristalle des Ceroxyds, welche dem regulären System angehören; ihre Dichte wechselt von 7·314 bis 7·995 je nach der Arbeitsart. *Centnerszwer.*

---

**144. Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums** von C. Chabrié (Compt. rend. **133**, 295—297. 1901). Aus reinem Karbonat wurden nach bekannten Methoden folgende Cäsiumsalze dargestellt: $Cs_2SO_3$, $CsHSO_3$, $Cs_2S_2O_3$ und $Cs_2S_2O_6$. Über ihre Eigenschaften wird nichts mitgeteilt. *Centnerszwer.*

---

**145. Über Pyrogallolsulfosäuren** von Marcel Delage (Compt. rend. **133**, 297—299. 1901). Pyrogalloldisulfosäure, $C_6H(OH)_3(HSO_3)_2$ verbraucht 3 Äquivalente Alkali zur Neutralisation (Indikator: Phenolphtaleïn), Pyrogallolmonosulfosäure — 2 Äquivalente Alkali. Durch Einführung der Sulfosäuregruppen wird also der Säurecharakter der Hydroxylgruppe verstärkt (vergl. auch Bader, Diese Zeitschr. **6**, 295). *Centnerszwer.*

---

**146. Über die Affinität der roten Blutkörperchen gegen Säuren und Basen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Solanin unter dem Einfluss dieser Agenzien** von E. Hédon (Compt. rend. **133**, 309—312. 1901). Die Fähigkeit der roten Körperchen des Blutes, sowohl Säuren wie Alkalien zu absorbieren, dürfte auch für den Physikochemiker nicht ohne Interesse sein, weil sie vielleicht eine Stütze für den mehrfach behaupteten amphoteren Charakter der physiologisch wichtigen Eiweissstoffe zu liefern im stande ist (vergl. z. B. Bredig, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 33. 1899). Dabei ist nicht die Konzentration der Säure von belang, sondern das Verhältnis ihrer absoluten Menge zur Anzahl der Blutkörperchen. So tritt schon in einer $^1/_{1000}$-norm. *HCl*-Lösung Hämolyse ein, wenn man zu 10 ccm der so verdünnten Säure einen Tropfen Blut hinzufügt; anderseits bleiben die Blutkörperchen noch in einer $^1/_{100}$-norm. Lösung der Säure unverändert, wenn das Blut im Überschuss vorhanden ist. Die Säure wird hierbei der Lösung vollständig entzogen und haftet an den Blutkörperchen so fest, dass man sie durch andauerndes Waschen mit Kochsalzlösung aus ihnen nicht entfernen kann. Ebenso verhalten sich die Blutkörperchen gegen Basen.

Auch in einer andern Hinsicht ist die Wirkung der Säuren auf das Blut von Interesse: letzteres wird nämlich durch Beladung mit Säure gegen bestimmte Blutgifte, wie Solanin, widerstandsfähig gemacht. Die Wirkung der Alkalien ist entgegengesetzt: nach Behandlung mit Alkali tritt sogar in einer hypotoxischen Lösung des Solanins sofort Hämolyse ein. Somit scheinen diese Phänomene vielleicht ein geeignetes Modell zur Erforschung der Frage nach der Immunisierung der Organismen zu bieten. *Centnerszwer.*

---

**147. Eine neue Darstellungsmethode des Anilins und analoger Basen** von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **133**, 321—324. 1901). Die Methode beruht auf einer direkten Wasserstoffanlagerung unter dem katalytischen Einfluss der Metalle: *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu*, *Pt*. Leitet man mit Nitrobenzoldämpfen

gesättigten Wasserstoff über frisch reduziertes Kupfer bei 300—400°, so entsteht quantitativ Anilin:

$$C_6H_5NO_2 + nH = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + (n-6)H.$$

Mit Nickel als Katalysator geht die Reduktion weiter, bis zur Bildung von Benzol und Ammoniak. Analog verläuft die Reaktion mit den Homologen des Nitrobenzols. Auch kann der Wasserstoff durch billiges Wassergas ersetzt werden, so dass sich die Verff. aus dem Verfahren auch für die Praxis Nutzen versprechen.

*Centnerszwer.*

---

**148. Über die Durchlässigkeit leitender Flüssigkeiten für Hertzsche Wellen** von Ch. Nordmann (Compt. rend. **133**, 339—341. 1901). Die nachstehende Tabelle enthält unter $E$ die Schichtdicke, bis zu welcher Hertzsche Wellen vorzudringen vermögen; $\frac{1}{R}$ bezeichnet die spezifische Leitfähigkeit der betr. Lösung (die Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich 10690 gesetzt).

| | $E$ | $\frac{1}{R}$ |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ vom maximalen Leitvermögen | 5 mm | 0·78 |
| $NaCl$-Lösung gesättigt | 18 mm | 0·21 |
| $KCl$-Lösung normal | 32 mm | 0·098 |
| $MgSO_4$-Lösung vom maximalen Leitvermögen | 41 mm | 0·049 |

Wie ersichtlich, nimmt die Durchlässigkeit der Flüssigkeiten für elektrische Wellen in dem Masse zu, wie die Leitfähigkeit abnimmt. Betreffs der Versuchsanordnung sei auf das Original verwiesen. *Centnerszwer.*

---

**149. Dampfdrucke der Lösungen. Die Arrheniussche Hypothese** von A. Ponsot (Compt. rend. **133**, 341—344. 1901). Verf. geht von der Betrachtung des Gleichgewichts im System $Zn + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2 + ZnSO_4$ aus (Tammann und Nernst). Die Parameter desselben seien: $T$ Temperatur, $P$ Druck des Wasserstoffs, $p$ osmotischer Druck des Wasserstoffs, $e$ Verdünnung. Der Verf. sucht nachzuweisen, dass sowohl eine Änderung von $p$, wie von $e$ beim Konstantbleiben der übrigen Faktoren, eine Verschiebung des Gleichgewichts verursacht. „Man kann annehmen, dass der Druck $P$ über dem Zink und der Lösung konstant bleibt; trotzdem kann die Lösung wechselnde Mengen des Wasserstoffs enthalten, wenn sie mit einem Gefäss, in welchem reiner Wasserstoff unter einem veränderlichem Druck $p$ sich befindet, in osmotische Verbindung gebracht wird."

Verf. gelangt nun zu der folgenden Schlussfolgerung, wenn man in einem indifferenten Lösungsmittel das eine Mal die Verbindung $AC$, das andere Mal eine Verbindung $BC$ in gleicher Konzentration löst, so wird die Dampfspannung über der $AC$-Lösung grösser sein, wenn die Substitution von $B$ durch $A$ in der Verbindung $BC$ mit Wärmeentwicklung verknüpft ist; so muss z. B. der Dampfdruck der $ZnSO_4$-Lösung grösser sein als der Dampfdruck einer gleich konzentrierten $H_2SO_4$-Lösung, weil die Reaktion $H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ Wärme entwickelt. Analoges gilt für die Gefrierpunkte der Lösungen. Dieser Satz wird durch Messungen von Tammann, dem Verf., von Abegg, Loomis und Barnes bestätigt; die Grundlagen des Vergleichs sind in der kurzen Mitteilung nicht angegeben.

Die Hypothese von Arrhenius gibt von diesen Verhältnissen keine Rechenschaft.

(Es scheint, als wenn der am Anfang des Referats in Anführungszeichen gebrachte Satz mit dem Gesetz von Henry im Widerspruch stände. Ref.)

*Centnerszwer.*

---

**150. Über die Farbe der Ionen** von G. Vaillant (Compt. rend. **133**, 366—368. 1901). Verf. bestimmte die Intensität des durch Permanganatlösungen von bestimmter Konzentration und Schichtdicke durchgegangenen Lichts, und zwar: 1. im Falle vollständiger Dissociation der Lösung; 2. im Falle einer unvollständigen Dissociation, welche durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Kation zurückgedrängt wurde. Die quantitativen Ergebnisse stehen mit den Forderungen der Dissociationstheorie im Einklang. *Centnerszwer.*

---

**151. Über die Molekulargewichte beim Siedepunkt** von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 368—370. 1901). Bezeichnen $l$ und $s$ die Verdampfungs-, resp. die Schmelzwärme einer Substanz, $M$ ihr Molekulargewicht und $T$ ihren abs. Siedepunkt bei Atmosphärendruck, so lässt sich auf Grund der Troutonschen Regel und eines Satzes von Le Chatelier folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{(l+s)M}{T} = K,$$

wo $K$ den Wert $30 \pm 2$ aufweist (Compt. rend. **132**, 879). Nach dieser Formel lassen sich die Molekulargewichte ähnlich wie nach der Formel von Trouton (van't Hoff, Vorlesungen **3**, 50) berechnen. Die Resultate liefern gegenüber den Ergebnissen anderer Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nichts wesentlich Neues: als polymer erweisen sich Essigsäure $\left(\frac{1}{i} = 1{\cdot}61\right)$, Jod $\left(\frac{1}{i} = 3\right)$, Schwefel $\left(\frac{1}{i} = 8{\cdot}31\right)$, Salpetersäure $\left(\frac{1}{i} = 1{\cdot}37\right)$; auch Quecksilber ist etwas polymerisiert $\left(\frac{1}{i} = 1{\cdot}18\right)$. Hingegen ergibt Salpetersäureanhydrid ein zu kleines Molekulargewicht (80 anstatt 108). *Centnerszwer.*

---

**152. Über das Molekulargewicht des Chloralhydrats bei der Siedetemperatur** von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 474—476. 1901). Auf Grund derselben Formel (siehe voriges Referat) ergibt sich, dass das Chloralhydrat bei der Siedetemperatur nahezu vollkommen in Chloral und Wasser dissociiert ist (vergl. auch Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 437). Den nicht dissociierten Anteil schätzt der Verf. auf 4—5 %. *Centnerszwer.*

---

**153. Berechnung der Verdampfungswärme und der Schmelzwärme einiger Elemente** von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 513—515. 1901). Nach derselben Formel (siehe Ref. 26) lässt sich bei Kenntnis von $T$, $M$, $s$ die Verdampfungswärme $l$ berechnen. Verf. führt diese Rechnung für Phosphor, Arsen, Selen und Kohlenstoff durch. Da jedoch die Zahlen mit nicht unerheblicher Unsicherheit belastet sind (Abweichungen von $K$, ungenaue Kenntnis des Molekulargewichts beim Siedepunkt), so kann von ihrer Mitteilung Abstand genommen werden.

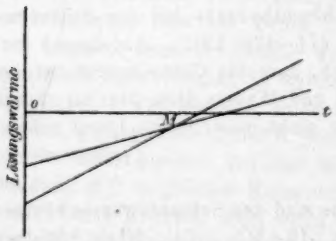
*Centnerszwer.*

---

**154. Neue Versuchsserie zur Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd** von Berthelot (Compt. rend. **133**, 555—569. 1901). Vorliegende Studie bildet die Fortsetzung früherer Versuche des Verf. über diesen Gegenstand (Ann. Chim. Phys. (5) **21**, 164. 1880; (7) **11**, 217. 1897; **23**, 52. 1901; in der Anmerkung betont der Verf., dass man beim Studium der in Frankreich publizierten Arbeiten sich auf die „Annales" und nicht auf „Comptes rendus" berufen möge, welch letztere nur kurze und unbestimmte Mitteilungen zur Veröffentlichung bringen). Die Arbeit beschäftigt sich mit einer vergleichenden thermochemischen Untersuchung der Bildung und Zersetzung des Silberoxyds und Silberperoxyds. Folgende Versuche werden beschrieben: 1. Fällung einer Silbernitratlösung durch Natronlauge entwickelt 72·3 kj. (17·3 cal.); Neutralisation des gefällten Silberoxyds, $Ag_2O$ durch Salpetersäure entwickelt 43·0 kj. (10·3 kal.) (durch Schwefelsäure 78·2 kj. (18·7 kal.) durch Milchsäure 35·2 kj., (8·4 kal.; 2. Fällung der Silbernitratlösung durch Natronlauge: + 72·3 kj. (17·3 kal.); dann wird eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt (1 Äquivalent disponiblen Sauerstoff auf 1 Äquivalent $Ag_2O$); der disponible Sauerstoff wird vollständig in Gasform ausgeschieden, was durch einen besondern Kontrollversuch konstatiert wird; der Niederschlag wird schwarz; gleichzeitig werden 88·7 kj. (21·2 kal.) entwickelt, während eine direkte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds 90·8 kj. (21·7 kal.), also nahezu dieselbe Wärmemenge entwickelt. Neutralisiert man jetzt den Rückstand durch die oben genannten Säuren, so erhält man viel geringere Wärmemengen als zuvor. Die Reaktion verläuft auch viel langsamer als mit dem Silberoxyd im Versuch 1. Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass unter dem Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Silberoxyd eine Veränderung stattgefunden hat, welche vom Verf. dahin gedeutet wird, dass ein Teil des Silberoxyds zu Silber reduziert, ein anderer Teil dagegen zu Silberperoxyd, $Ag_4O_3$ oxydiert worden ist. *Centnerszwer.*

---

**155. Über die Inversionspunkte der Lösungen** von A. Colson (Compt. rend. **133**, 585—587. 1901). Zeichnet man in ein Koordinatensystem die Lösungswärmen von 25 g $NaCl$ in 1000 g $H_2O$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur einerseits, und anderseits die Lösungswärmen von 75 g desselben Salzes in 1000 g $H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man zwei Gerade, welche von links nach rechts ansteigen, d. h. die (negative) Lösungswärme wird bei höherer Temperatur immer grösser. In der Nähe von 70 und 75° schneiden beide Linien die Abscissenachse: die Lösungswärme ist bei diesen Temperaturen gleich Null. Diesen Punkt hat Berthelot den Inversionspunkt der Lösungswärme genannt. Ausserdem existiert aber noch ein charakteristischer Punkt: die beiden Geraden schneiden sich nämlich in einem Punkt $M$, welcher der Abscisse von 52° entspricht: es ist das der Inversionspunkt der Verdünnungswärme, denn letztere ist bei 52° gleich Null. Verf. zeigt ferner, dass dieser Punkt ein gemeinschaftlicher für alle Konzentrationen sein muss. Des weitern ergibt sich, dass durch Zusatz eines Elektrolyten, welcher die Dissociation des Salzes zurück-



drängt, der Inversionspunkt erhöht wird: so wirken z. B. auf *NaCl*-Lösung Salzsäure und Natronlauge. Äquivalente Mengen dieser beiden Substanzen scheinen den Inversionspunkt um eine gleiche Anzahl von Graden zu erhöhen.

*Centnerszwer.*

---

**156. Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid und die Bedingungen, unter denen Benzylamin gebildet wird** von René Dhommée (Compt. rend. **133**, 636—638. 1901). Bei dieser Reaktion verlaufen bekanntlich nebeneinander drei Vorgänge, welche zur Bildung des primären, sekundären und tertiären Amins führen. Verf. untersuchte nun systematisch den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Ausbeute an Monobenzylamin: 1. der Einfluss des Lösungsmittels äussert sich darin, dass die Reaktion nicht messbar in Kohlenwasserstoffen, Äther, Aceton und Wasser (sehr langsam) verläuft; sie erfolgt schneller in Alkoholen, in Äthylalkohol überwiegt die Bildung des primären Amins. 2. Die Konzentration des Alkohols ist ohne Einfluss auf die Bildung des Benzylamins. 3. Temperaturerhöhung begünstigt die Bildung des sekundären Amins. 4. Konzentrationserhöhung des Ammoniaks begünstigt die Bildung des Monoamins. *Centnerszwer.*

---

**157. Die elektromotorische Kraft der Legierungen von Zinn, Blei und Wismut** von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. **7**, 15—17. 1903). Der Verf. findet, dass die elektromotorische Kraft der Legierungen von Zinn und Wismut dieselbe ist, wie die des reinen Zinns. Mischungen aus Blei und Wismut zeigen dagegen eine elektromotorische Kraft, die sich mit dem Prozentgehalt an Wismut stetig ändert, wenn der letztere von 0—10, resp. von 90—100 % variiert. Dieses Verhalten bestätigt die früher vom Verf. gezogenen Schlüsse (**43**, 759), denen gemäss Wismut mit Blei, aber nicht mit Zinn, feste Lösungen zu bilden im stande ist.

*G. N. Lewis.*

---

**158. Elektrolytische Darstellung von Natriumamalgam** von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. **7**, 29—30. 1903). Die Kathode, auf der das Natrium niedergeschlagen wird, besteht aus einer porösen, in den Elektrolyten eingetauchten Zelle, welche mit Quecksilber gefüllt ist. Das sich bildende feste Amalgam steigt auf die Oberfläche und tritt auf diese Weise aus der Bahn des Stromes heraus. Bei 7 Volt und 1·4 Ampère wurde ein Wirkungsgrad von 30—60 % gefunden.

*G. N. Lewis.*

---

**159. Reduktion unlöslicher Kathoden** von Alfred F. Weightmann (Journ. Phys. Chem. **7**, 18—28. 1903). Der Verf. bespricht die technische Ausführung der Reduktion des Bleisulfids an der Kathode. Die Ausbeute ist gut, bis 95 % des Sulfids reduziert sind. Die Sulfide des Kupfers, Nickels und Eisens geben schlechte Ausbeute, da an Stelle einer Reduktion der Erze Entwicklung von Wasserstoff eintritt. Der Unterschied im Verhalten ist zweifelsohne zum grössten Teil der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Blei zuzuschreiben. *G. N. Lewis.*

---

**160. Eine Methode zur Bestimmung der Brechungsindizes von festen Kohlenwasserstoffen mittels des Pulfrichschen Refraktometers** von Charles

F. Mabery und Lee Shepherd (Proc. Amer. Acad. 38, 283—290. 1902; Amer. Chem. Journ. 29, 274—281. 1903). Die festen Körper wurden in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gelöst und mittels stromführender Drahtspulen auf einer hohen konstanten Temperatur gehalten. Die Brechungsindizes einer Anzahl gereinigter Paraffine verschiedener Provenienz stimmten sowohl untereinander, wie mit den theoretischen Werten gut überein. *G. N. Lewis.*

---

**161. Die Dichte und der Koeffizient der kubischen Ausdehnung des Eises** von J. H. Vincent (Phys. Review 15, 129—153. 1902). Die Untersuchung wurde zum speziellen Zwecke unternommen, in der bestrittenen Frage über die Veränderlichkeit der Dichte des Eises Entscheid zu treffen. Das Verfahren ist sehr sinnreich. Ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss ist mit Ausnahme einer kleinen Öffnung im Boden allerseits geschlossen. Durch die Öffnung geht ein Draht hindurch, der eine Wagschale unter dem Gefäss mit einem schirmförmigen, das Eis enthaltenden Behälter im Quecksilber verbindet. Das Wasser im Behälter wird zum Gefrieren gebracht und bei verschiedenen Temperaturen durch auf die untere Schale aufgelegte Gewichte ausbalanziert; darauf lässt man das Eis schmelzen und wiederholt das Verfahren. Der Verf. findet auf diese Weise für den Koeffizienten der kubischen Ausdehnung im Mittel den Wert 0·000152. Als Mittel von vier Versuchen ermittelt er die Dichte des Eises zu 0·9160, wobei die Abweichungen zwischen den Einzelwerten 0·06% betragen. Der Verf. glaubt in diesen Abweichungen eine Stütze für den Schluss Nichols', dass verschiedene Eissorten verschiedene Dichten haben, gefunden zu haben. Die Versuchsresultate scheinen jedoch nicht überzeugend zu sein, da der Verf. die Grössenordnung der in seinem Verfahren möglichen Fehler nicht angibt. Man wäre geneigt, die Abweichungen Versuchsfehlern zuzuschreiben, anstatt die Annahme zuzulassen, dass unter denselben Bedingungen gebildetes Eis Differenzen von 0·1% in seiner Dichte aufweisen kann. Diese Frage ist mit Bezug auf das Eiskalorimeterverfahren von Wichtigkeit; aus seinen Daten schliesst der Verf., dass die Genauigkeit dieses Verfahrens 0·1% nicht überschreiten kann. Da aber die Volumenänderung beim Schmelzen nur ein Zehntel des Gesamtvolumens betrifft, so würde in Wirklichkeit ein Fehler von 0·1% in der Dichte des Eises eine Differenz von fast einem ganzen Prozent in der Ablesung des Kalorimeters bewirken, wenn nicht die Schmelzwärme für Eis von grösserer Dichte kleiner wäre. *G. N. Lewis.*

---

**162. Die Verdampfungswärme der Luft** von J. S. Shearer (Phys. Review 15, 188—191. 1902). Durch Messung der Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit flüssiger Luft, wenn ein Strom durch eine eingetauchte Spule hindurchgeht, bestimmte der Verf. die Verdampfungswärme zu 50 kleinen Kalorien pro Gramm. Dieser Wert steigt mit wachsendem Gehalt an Sauerstoff. Aus der Clausiusschen Gleichung berechnet der Verf. unter Zugrundelegung der Dampfdruckbestimmungen von Olszewski und Baley die Verdampfungswärme zu 45 Kal., bei Benutzung der Daten von Estreicher zu 54 Kal. *G. N. Lewis.*

---

**163. Einige optische Eigenschaften des Jods** von William Weber Coblentz (Phys. Review 16, 35—50, 72—93. 1903). Die Absorptionsspektren des

festen, flüssigen und in Schwefelkohlenstoff gelösten Jods für sichtbares und ultrarotes Licht werden untereinander verglichen. Die Spektren enthalten eine Anzahl sehr ausgesprochener Bänder, zeigen aber im übrigen keine besondere Ähnlichkeit. Der Pleochroismus und die anomale Dispersion der festen Jods werden ebenfalls untersucht. *G. N. Lewis.*

---

**164. Die Löslichkeit einiger Kohlenstoffverbindungen und die spezifischen Dichten ihrer Lösungen** von Clarence L. Speyers (Amer. Journ. of Sc. **164**, 293—302. 1902). Der Verf. bestimmte die Löslichkeit einer Anzahl organischer Substanzen in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Toluol und Chloroform bei verschiedenen Temperaturen. Das angewendete Verfahren bietet keine Sicherheit dafür, dass eine sehr gute Annäherung an das Gleichgewicht zwischen fester Phase und Lösung erreicht wurde. Die spezifischen Dichten der Lösungen wurden ebenfalls bestimmt, und als Resultat ergab sich, dass die molekularen Volume der untersuchten gelösten Stoffe am grössten im Wasser sind und in den übrigen Lösungsmitteln in derselben Reihenfolge abnehmen, in der sie oben genannt worden sind. *G. N. Lewis.*

---

**165. Eine experimentelle Untersuchung über die Existenz freier Ionen in wässrigen Lösungen von Elektrolyten** von Julius Olsen (Amer. Journ. of Sc. **164**, 237—248. 1902). Der Verf. scheint eine permanente Anhäufung eines Überschusses von Ionen einer Art unter dem Einflusse temporärer elektrostatischer Ladungen oder einer elektromotorischen Kraft, die kleiner als die Zersetzungsspannung ist, nachweisen zu wollen. Die Abhandlung enthält viele Irrtümer, und die rein qualitativen Ergebnisse scheinen dem Referenten vollständig wertlos zu sein. *G. N. Lewis.*

---

## Bücherschau.

**Die Zymasegärung.** Untersuchungen über den Inhalt der Hefezellen und die biologische Seite des Gärungsproblems. Von E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn. VIII + 416 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1903. Preis M. 12.—.

Mit Interesse und Dank wird man den vorliegenden Band in die Hand nehmen, in welchem die Forscher, denen wir die neueste erhebliche Förderung der uralten Gärungsfrage verdanken, selbst über die Ergebnisse ihrer wichtigen Untersuchungen berichten. Der Inhalt zerfällt in vier Teile; der erste und grösste bezieht sich auf die Zymasegärung und ist von E. Buchner verfasst. Er behandelt die geschichtliche Entwicklung der Frage, das Agens im Hefesaft, Experimentelles über die zellfreie Gärung, spezielle Versuche über das Verhalten der Zymase, die chemischen Vorgänge bei der zellfreien Gärung, Versuche zur Isolierung der Zymase aus getöteter Hefe, Zymasebildung in der Hefe.

Der zweite Teil behandelt die Hefeendotryptase (M. Hahn und L. Geret), der dritte die reduzierenden Eigenschaften der Hefe (M. Hahn), der vierte die Beziehungen des Sauerstoffs zur Gärtätigkeit der lebenden Hefezellen (H. Buchner und R. Rapp).

Die mitgeteilten Tatsachen und Beobachtungen sind im allgemeinen aus der Zeitschriftenliteratur bekannt, doch wirken sie in ihrer Zusammenstellung noch mehr als früher zu physikochemischer Bearbeitung einladend. Denn es ist natürlich, dass in dieser Beziehung vorläufig eine Arbeitsteilung stattfinden muss; nachdem durch den Gärungsfachmann die allgemeinen Verhältnisse festgestellt worden sind, muss sich der Dynamiker des so bereitgestellten Materials annehmen, um es im Sinne der allgemeinen Chemie zu bearbeiten. Schon jetzt kann letzterer an nicht wenigen Stellen die von den Verfassern als unerklärte Beobachtung mitgeteilten Tatsachen im Lichte der chemischen Dynamik in Zusammenhang bringen. Eine solche Arbeit ist gegenwärtig um so hoffnungsreicher, als bekanntlich durch neuerlich ausgeführte Untersuchungen der letzte Zweifel darüber behoben worden ist, dass die chemische Dynamik der Enzymwirkung denselben allgemeinen Gesetzen folgt, wie die Wirkungen der anorganischen Katalysatoren.

Einige wenige Bemerkungen sollen das lebhafte Interesse des Berichterstatters beweisen und seien zur Berücksichtigung bei der nächsten Auflage empfohlen Seite 11 steht Döbbereiner statt Döbereiner, Seite 41 ist dem Berichterstatter fälschlich die Behauptung untergelegt worden, dass die endothermischen Prozesse nur der Auslösung bedürfen, um in Gang zu kommen; Seite 216 ist vergessen worden, dass der erste Entdecker der Bildung von Bernsteinsäure bei der Gärung Carl Schmidt war.

Im übrigen sieht der Berichterstatter mit Sicherheit voraus, dass an die in dem vorliegenden Werke mitgeteilten Tatsachen sich eine unabsehbare Reihe weiterer Forschungen knüpfen wird, und dass demgemäss die nächste Auflage des Werkes auf das Mehrfache ihres gegenwärtigen Umfanges anschwellen wird, wenn sein Inhalt nicht bereits in mehrere gesonderte Werke zerfallen ist. *W. O.*

---

**Traité de Physique Biologique,** publié sous la direction de MM. d'Arsonval, Gariel, Chauveau, Marey par M. Weiss. Tome II: par MM. Bertin-Sans, André, Broca, Charpentier, R. Dubois, Gariel, Guilloz, Henocque, Imbert, A. Londe, Malosse, Mangin, A. Petit, Sigelas, Sulzer, Tscherning, Weiss. 1144 p. Paris, Masson et Cie. 1903.

Von dem monumentalen Werke, dessen erster Band vor einiger Zeit (38, 256) angezeigt worden ist, liegt, angesichts des grossen Umfangs nach sehr kurzer Zeit der zweite Band vor. Dieser bezieht sich vollständig auf die physiologische Optik und setzt sich aus den nachstehenden Aufsätzen zusammen: Allgemeine Grundlagen der geometrischen Optik von Weiss. Konstitution der Strahlungen von demselben, biologische Spektroskopie von Henocque, Messung und Verwertung des Lichts von A. Broca, Photographie von A. Londe, strahlende Wärme von Gariel, Drehung der Polarisationsebene und Polarimetrie von Malosse, Phosphoreszenz, Fluoreszenz, Umwandlung der Strahlungen von Gariel, Wirkung des Lichts auf die Tiere von Dubois, Biophotogenese oder Lichtentwicklung durch Lebewesen von Dubois, Wirkung der Strahlungen auf die Pflanzen von Mangin, Zerstreuung von Gariel, Endoskopie von Guilloz, die optischen Eigenschaften des Auges von Sigalas, Brennweite zentrierter Systeme von Sigalas, Bezifferung der Linsen von Sigalas, die verschiedenen optischen Zustände des Auges von Bertin-Sans, Astigmatismus von Imbert, Instrumente der physiologischen

Optik von Imbert, optometrisches Verfahren nach Cuignet von Imbert, optische Korrektion der Augenfehler von Imbert, Ophtalmotonometer von Imbert, Sehschärfe von Sulzer, Gesichtsfeld von Sulzer, Lichteindrücke auf der Retina von Charpentier, entoptische Bilder von Weiss, Augenbewegungen von Gariel, binokulares Sehen von Tscherning, Lupen von Guilloz, Mikroskope von Guilloz, Anatomie des Sehapparats von Petit.

Über die Behandlungsweise ist der vorige Bericht nachzusehen. Ein dritter Band, der sich auf Akustik und Elektrik bezieht, ist unter der Presse. Auch in dem vorliegenden Bande finden sich zahlreiche Auskünfte und Belehrungen, die für den Physikochemiker von unmittelbarem Interesse sind. *W. O.*

---

**Les industries chimiques et pharmaceutiques** par A. Haller. 2 Bde. 405 und 445 S. Paris, Gauthier-Villars 1903.

Die vorliegenden stattlichen Bände sind ein Teil des Berichts der internationalen Jury, welche bei der Weltausstellung von 1900 in Paris tätig gewesen ist. Während die Einzelheiten über die deutsche chemische Industrie bereits in sehr vollkommener Weise in dem amtlichen Ausstellungskatalog zu finden waren, wird uns hier eine allgemeine, nicht auf Deutschland beschränkte Zusammenstellung geboten, welcher Betrachtungen vorausgeschickt sind, wie sie in einem kenntnisreichen und weitschauenden Geiste durch die Gesamtheit die vorhandenen Verhältnisse auf diesem wichtigen Gebiete des Weltmarktes ausgelöst werden.

Es war schon bei einer frühern Gelegenheit, wo derselbe Verfasser über die Ausstellung in Chicago berichtet hatte (17, 572), Gelegenheit gewesen, auf die allgemeinen Betrachtungen hinzuweisen, welche Haller in dieser Richtung angestellt hatte. Die patriotische Bedrängnis, mit welcher er bereits damals das schnelle Fortschreiten Deutschlands registriert hatte, lässt ihn auch die neue Gelegenheit benutzen, um seinen Landsleuten, den Franzosen, die Mittel und Wege zu Gemüte zu führen, durch welche Deutschland diese Stellung sich erworben hat. Es ist bekannt, dass er nicht nur gepredigt und gemahnt hat, sondern dass er bereits bedeutende Erfolge auf dem Wege erreicht hat, auch in der französischen chemischen Industrie die Kräfte auszulösen, denen er in erster Linie die deutsche Entwicklung zuschreibt. Es ist dies die enge Beziehung zwischen Wissenschaft und Industrie und die fortdauernde Belebung, welche diese beiden gegenseitig voneinander erfahren. Dies Geheimnis der deutschen Erfolge ist längst kein Geheimnis mehr; in England, Frankreich und nicht zum mindesten in Amerika ist man auf das eifrigste bemüht, sich die gleichen Vorteile zu verschaffen, und es ist sicher, dass wir in Deutschland sehr bald den Wettbewerb auf unserm eigensten Gebiete empfinden werden. Noch haben wir den Vorteil, den eine durch ein Menschenalter entwickelte Gewöhnung mit sich bringt; aber gerade das Beispiel Frankreichs und Englands lehrt es uns auf das eindringlichste, wie schnell eine industrielle und sogar eine wissenschaftliche Vorherrschaft verloren gehen kann, wenn sie nicht immer aufs neue wieder erworben wird.

Zwar könnten wir uns zur Zeit noch beruhigen; wir können mit Stolz darauf hinweisen, dass trotz der wissenschaftlichen und technischen Vorherrschaft der organischen Chemie in Deutschland doch gerade hier die neueste wichtige Entwicklung unserer Wissenschaft stattgefunden hat, die man als physikalische Chemie bezeichnet, ja dass die führenden Männer dieser Wissenschaft, obwohl in

der Mehrzahl Nichtdeutsche, doch erst bei uns den Boden gefunden haben, auf welchem ihre Arbeit die reichen Früchte trug, die jetzt der ganzen Welt zur Förderung gereichen. Wir können ferner darauf verweisen, dass unsere energische und weitsichtige Technik sich bereits in wachsendem Umfange der neuen Mittel zu bemächtigen beginnt, welche das neue Wissensgebiet ihr zur Verfügung stellt. Das ist alles richtig, aber damit ist doch bei weitem nicht alles, wie es sein sollte. Ist es gut, dass auf einer unserer grössten Universitäten die neue Wissenschaft nicht einmal durch einen Privatdozenten vertreten ist? Ist es gut, dass eine unserer wichtigsten technischen Hochschulen sich mit so wirksamen Abwehrmassregeln gegen die neue Chemie umgeben hat, dass die dort ausgebildeten Schüler deren führende Männer nicht einmal dem Namen nach kennen?

Der Berichterstatter ist genug Optimist, um diese Tatsachen als zufällige Erscheinungen anzusehen, die in dem grossen und mit den mannigfaltigsten Hilfsmitteln ausgestatteten Organismus unserer höchsten Lehranstalten keinen dauernden Schaden anrichten können, und deren Beseitigung den gebieterischen Forderungen der Zeit überlassen werden kann. Aber es handelt sich hier nicht um das ob, sondern auch um das wann, denn im Wettstreit der Nationen hat die Zeit einen entscheidenden Einfluss. Und deshalb ist es Pflicht, in unablässiger Arbeit dafür tätig zu sein, dass nirgend eine Stockung der Entwicklung eintritt, dass nicht das neue bessere zurückgesetzt wird, weil das alte doch so gut war. Eins der Geheimnisse, denen Amerika seinen ausserordentlichen Aufschwung verdankt, ist die dort vorhandene Bereitwilligkeit, jede Maschine, wenn sie auch noch so gut gearbeitet hat, ohne Zögern auf den „scrap heap" zu werfen, wenn eine bessere zu erlangen ist. In der Wissenschaft bedarf es so radikaler Massregeln nicht; wohl aber ist es nötig, dass dem neugewachsenen Zweige ein angemessener Teil Licht und Luft gegönnt wird, damit der Baum allseitig gedeiht, und dass man nicht ein Ding als ewig gut ansieht, weil es einmal gut gewesen ist.

Derartige Gedanken regen die Betrachtungen des Verfassers bei dem Leser an; dies ist die Empfehlung, welche der Berichterstatter dem Werke mitzugeben hat.

*W. O.*

---

**Benzoltabellen.** Darstellungsmethoden und Eigenschaften der einfachern, technisch wichtigen Benzolderivate. Aus der Literatur zusammengestellt von C. Schwalbe. XII + 269 S. Berlin, Gebrüder Borntträger 1903. Preis M. 15.—.

Dieses Buch gehört zu den vielen, welche dem vielbeanspruchten Techniker Zeit und Mühe durch die tabellarische Zusammenstellung des Erforderlichen oder Wünschenswerten in bequemer Gestalt ersparen. Es behandelt folgende Abkömmlinge des Benzols: Sulfosäuren, Halogenderivate, Nitroderivate, Monamine, deren Sulfosäuren, deren Chlor- und Nitroderivate, Diamine, Phenole und deren Sulfosäuren, homologe Phenole, Alkohole, Aldehyde, deren Sulfosäuren, Monokarbonsäuren und deren Homologe, Dikarbonsäuren, und beschränkt sich auf einkernige Verbindungen. Über diese werden kurze Angaben der Darstellung und der Eigenschaften nebst sorgfältigen Literaturnachweisungen gebracht.

Der Wert solcher Hilfsmittel ist wohlbekannt und bedarf keiner Auseinandersetzung. Das Quartformat indessen, welches für sie gebräuchlich zu werden scheint, dürfte wohl besser wieder aufgegeben werden, da typographische Übersichtlichkeit sich auch bei kleinern Formaten erreichen lässt, und die grossen Bände sich bei der Einreihung in die Bibliothek als sehr lästig erweisen. *W. O.*

---

**Chemisches Praktikum** von A. Wolfrum. II. Teil: Präparative und fabrikatorische Übungen. Nebst Atlas: Die Apparate der chemischen Technik und des Laboratoriums, sowie die Einrichtung vollständiger Betriebe. XII + 580 S. und 156 S. + 11 Tafeln. Leipzig, W. Engelmann 1903. Preis M. 28.—.

Mit dem vorliegenden zweiten Bande und Tafelwerk ist das Unternehmen abgeschlossen, über dessen ersten Teil früher (41, 753) berichtet worden ist. Hier sind die eigentlichen technisch-chemischen Methoden beschrieben, zwischen welche Auszüge aus Werken andern Inhalts, wie sie der jedesmalige Zweck zu erfordern schien, eingestreut worden sind.

Über die technische Seite des Buches muss sich der Berichterstatter des Urteils enthalten. Bezüglich der ihm zugänglichen Seiten ist das frühere Urteil aufrecht zu erhalten, dass das vorhandene Material mehr den Eindruck des Zusammengetragenen als des Verarbeiteten macht. *W. O.*

---

**Die Grundzüge der chemischen Didaktik.** Eine Studie über das Studium der Chemie und den Laboratoriumsunterricht von A. Wolfrum. IV + 147 S. Leipzig, W. Engelmann 1903. Preis M. 3.—.

Der Verfasser hat nach Ausweis der Vorrede mit diesem Buche bezweckt, den Studierenden, welche den Universitätslehrberuf ergreifen, eine Anleitung für die Ausübung ihres Berufs zu geben, ferner eine „experimentelle Erschliessung des Unterrichts" anzubahnen und endlich eine didaktische Begründung der technischen Chemie als Unterrichtsgegenstand zu geben. Ein solches Unternehmen ist gewiss in hohem Masse interessant und dankenswert; wenn es aber von jemand ausgeführt wird, der nie dem Lehrkörper irgend einer Universität angehört hat, und dem die persönliche Lehrerfahrung abgeht, so darf man mit einigem Rechte Zweifel in das Gelingen setzen. Und wenn man in der Vorrede bereits Sätze findet, wie der folgende: „Es ist allerdings sonderbar, dass man sich nicht entschliessen kann, der mächtigen und sehnigen Gestalt unserer Industrie, welche ihren Ausdruck in der technischen Chemie findet, erkenntnisfreudig ins Antlitz zu schauen, sondern im Interesse der Wissenschaftlichkeit nichts Tatsächliches, dafür aber viel vages Urteilsmaterial sucht," so wird man nicht hoffnungsvoller gestimmt. In der Tat entspricht auch der Inhalt des Buchs den so gewonnenen Eindrücken. Ein unklarer und schwülstiger Stil erschwert es dem Leser ausserordentlich, die Gedanken des Verfassers zu erkennen. Soweit dies dem Berichterstatter gelungen ist, beansprucht der Verfasser auf „logischem" Wege eine rationelle, von der Persönlichkeit des Lehrers unabhängige Form des chemischen Unterrichts entdeckt zu haben, und er stellt demgemäss an alle Unterrichtsverwaltungen und an alle Unterrichtenden die Forderung, dass sie von nun ab nach dieser Methode unterrichten sollen.

Nun muss ja immer die Möglichkeit zugegeben werden, dass ein in bestimmter Beziehung ungewöhnlich begabter Mann auch ohne persönliche Erfahrung und Übung ein Gebiet so zu beherrschen vermag, dass er diesem eine wesentliche Förderung zukommen lassen kann; man braucht z. B. nur an Liebigs Beeinflussung des Ackerbaues zu denken. Aber dann beruht ein solcher Einfluss auf Erfahrungen und Übungen in einem andern Gebiete, von dem jenes in bestimmtem Umfange abhängig ist, und nach einer solchen Voraussetzung suchen wir in dem vorliegenden Falle vergebens. Werden wir ferner auf jedem Schritte durch Un-

klarheit, ja Verwirrung des Gedankenganges abgestossen, der sich dem Kundigen bald als ein Konglomerat aus anscheinend unverdaut gebliebenen Bruchstücken der Lektüre zu erkennen gibt, so legen wir das Buch mit einem Gefühl aus der Hand, dem Schiller den klassischen Ausdruck gegeben hat:

Was sie gestern gelernt, das wollen sie heute schon lehren.
Ach, was haben die Herrn doch für ein kurzes Gedärm! *W. O.*

---

**Die Theorie der elektrolytischen Dissociation** von R. Abegg. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VIII. Bd., 5/7. Heft.) Stuttgart, F. Enke 1903. Preis M. 3.60.

Das wachsende Bedürfnis nach Belehrung in den neuerdings eroberten Gebieten der allgemeinen Chemie lässt eine ungemein ausgedehnte Literatur über grössere oder kleinere Gebiete derselben entstehen, zu deren Vermehrung Berufene und Unberufene beitragen. Die vorliegende Schilderung dessen, was durch den fundamentalen Gedanken von Arrhenius an Aufklärung und Zusammenfassung auf dem chemischen Gebiete geleistet worden ist, hat glücklicherweise durch eine berufene Hand stattgefunden; berufen nicht nur durch mittels eigener Forscherarbeit erworbene Kenntnis des Gegenstandes, sondern auch durch eine ausgesprochene Lehrbegabung. In systematischem, durch die geschichtliche Entwicklung geleitetem Aufbau führt uns der Verfasser durch die einzelnen Gebiete: Ionenbeweglichkeit, Gleichgewichte, Hydrolyse, Avidität, Indikatoren, mehrphasige Gleichgewichte; auch werden die noch unerklärten Abweichungen bei starken Elektrolyten und die vielfach rätselhaften Erscheinungen bei nichtwässrigen Lösungen nicht verschwiegen. So ist eine allseitig befriedigende Darstellung entstanden, die nicht nur dem Anfänger von Nutzen sein wird. *W. O.*

---

**Chemische Verwandtschaftslehre.** Die Lehre von den Gleichgewichten im homogenen und heterogenen System und von der Reaktionsgeschwindigkeit von W. Herz. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VIII. Bd., 10. Heft.) Stuttgart, F. Enke 1903. Preis M. 1.20.

Die chemische Statik und Kinetik in dem engen Raume von rund 60 Seiten abzuhandeln, gelingt natürlich nur durch eine sehr weitgehende Einschränkung des Gebotenen. Diese Einschränkung hat im Verhältnis zum Stande der Wissenschaft weit mehr die Statik als die Dynamik betroffen; erstere ist nach mehrern Richtungen nicht recht befriedigend geraten. Indessen lässt doch immerhin die Behandlung des Ganzen das sorgfältige Studium erkennen, mit dem sich der Verfasser in seinen Gegenstand vertieft hat, und das Gebotene ist von Irrtümern frei. *W. O.*

---

**Journal de chimie physique.** Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mecanique chimique, Stoechiometrie; publié par Ph. A. Guye. Genf, H. Kündig, und Paris, Gauthier-Villars. Monatlich ein Heft.

Durch die Begründung dieser Zeitschrift hat der Herausgeber den französisch redenden und lesenden Naturwissenschaftlern einen wesentlichen Dienst erwiesen, dessen Gewinn sich allerdings erst nach Jahren geltend machen wird.

Denn bekanntlich ist die Aufnahme und Entwicklung der physikalischen Chemie bisher geographisch scharf begrenzt gewesen; während sie in Deutschland, Holland, Skandinavien, Italien und Nordamerika Pflege gefunden und grosse Fortschritte gemacht hat, sind Frankreich, England und Russland bei Seite geblieben, und zwar von den dreien am meisten Frankreich. Sind doch noch vor ganz kurzer Zeit in der angesehensten wissenschaftlichen Zeitschrift Frankreichs Arbeiten an hervorragender Stelle erschienen, die die rührendste Unkenntnis der Entwicklung verraten, welche die Elektrochemie bereits seit anderthalb Jahrzehnten zurückgelegt hat.

Nimmt man die Tatsache hinzu, dass es den Franzosen anscheinend ungewöhnlich schwer fällt, fremde Sprachen zu erlernen, so sieht man, dass die neue Zeitschrift ein grosses und dankbares Arbeitsgebiet vor sich hat. Es gilt nicht nur, einer eben erst entstehenden Disziplin Gehör, Licht und Luft zu verschaffen, sondern es gilt, die Versäumnisse von bald zwei Jahrzehnten gut zu machen, und für diese Aufgabe ist ein grosses Mass von Arbeitsfreudigkeit und Takt beim Herausgeber erforderlich. Es darf als ein glückliches Omen für das neue Unternehmen angesehen werden, dass diese Erfordernisse im vorliegenden Falle erfüllt sind; vielleicht ist es auch nicht ohne Bedeutung im günstigen Sinne, dass die Herausgabe auf dem Boden der freien Schweiz erfolgt. So darf denn der neuen Zeitschrift, die bestimmt ist, unserer Wissenschaft neue Energiequellen zuzuführen, ein warmes und herzliches Glückauf zugerufen werden. *W. O.*

---

**Die Wasserspiegelbilder.** Angaben für Zeichner, Maler und Photographen von P. Salcher. 38 S. Preis M. 1.50. **Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder** von G. Mercator. 84 S. Preis M. 2.40. Encyklopädie der Photographie, 43 und 44. Halle, W. Knapp.

Der Inhalt beider Bändchen ist durch den Titel hinreichend gekennzeichnet. Insbesondere das zweite wird denen nützlich sein, die im Projektionsapparat farbige Diapositive als Hilfe bei ihren Vorlesungen verwenden, während das erste ein nicht unerhebliches Kapitel der geometrischen Optik für Maler enthält.

*W. O.*

---

**Die Aluminiumindustrie** von F. Winteler. XI + 108 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1903. Preis M. 6.—.

Der Verfasser bringt nach einer geschichtlichen Einleitung zwei Kapitel über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums, worauf die gegenwärtigen Methoden der Aluminiumdarstellung eingehend beschrieben werden. Sowohl die Herstellung der reinen Tonerde aus den verschiedenen Rohmaterialien, die Gewinnung und künstliche Herstellung des Kryoliths, wie die Herstellung der Kohleelektroden, die Strommessung und der Betrieb des Ofens werden ausführlich erörtert. Den Beschluss machen Darlegungen über die Verarbeitung und Verwendung des Metalls und kurze Notizen über Legierungen des Aluminiums.

Soweit der Ref. beurteilen kann, ist das Buch mit Sachkenntnis und verständigem Urteil geschrieben. Den Lehrern, welche die technische Seite der Chemie zu berücksichtigen haben, wird es eine angenehme und wertvolle Quelle sein. *W. O.*

---

**New Conceptions in Science.** With a foreword on the relations of science and progress by Carl Snyder. 361 S. London and New-York, Harper & Brothers 1903.

Das Urteil über dies Buch lässt sich dahin zusammenfassen: ein guter Wille, aber der Geist ist schwach, und noch schwächer sind die Kenntnisse. Das Ganze macht den Eindruck hastiger Journalistenarbeit für ein wenig gebildetes Publikum. Als Beispiel lese man S. 15: „Archimedes' discovery was that a body in water displaces a quantity of water of equal weight, and not according to its bulk, as one might believe at first thought." *W. O.*

---

**Die Herstellung der Akkumulatoren** von F. Grünwald. 3. Aufl. VI + 158 S. Halle, W. Knapp 1903. Preis M.3.—.

Die praktischen Anweisungen, welche in diesem handlichen Büchlein geboten werden, sind anscheinend gut, wie sich aus dem Erscheinen in dritter Auflage erschliessen lässt. Die theoretischen Darlegungen sind indessen weder reinlich, noch zweifelsohne. *W. O.*

---

**Elektrometallurgie des Nickels** von W. Borchers. Monographien über angewandte Elektrochemie. VI. 36 S. Halle, W. Knapp 1903. Preis M.1.50.

Der Verfasser stellt über den im Titel genannten Gegenstand zusammen, was er für wissenswert hält, wobei wie immer seine stark persönlich gefärbte Auffassung sich geltend macht. *W. O.*

---

**Die künstliche Kühlung. Isolation gegen Feuchtigkeit und Elektrizität** von A. Forstner. Chem.-techn. Bibliothek. Bd. 267. 251 S. Wien und Leipzig, A. Hartleben. Preis M.4.—.

Die Gegenstände, welche in dieser Schrift behandelt werden, sind zum Teil anscheinend nur aus äussern Gründen zu einem Bande vereinigt worden, da die Isolierung der Wärme und die der Elektrizität nur wenig miteinander zu tun haben. Doch enthält sie eine grosse Anzahl von Anweisungen, Rezepten und Fingerzeigen, die den Eindruck machen, dass sie von einem mit der Sache gut vertrauten Praktiker herrühren, und so wird das Buch seinen Zweck gewiss erfüllen. *W. O.*

---

**Luftelektrizität und Sonnenstrahlung** von H. Rudolph. 24 S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M.1.—.

Es werden die Folgen untersucht, welche durch die Ionisierung der Luft mittels der ultravioletten Sonnenstrahlung im „Dämmerungsringe", d. h. in dem die Schattengrenze der Erde umschliessenden Luftgebiet hoher Verdünnung entstehen, und die Einflüsse, welche sie für die Erscheinungen der Luftelektrizität und des Erdmagnetismus haben. Der Verf. findet, dass sich von hier aus eine genügende, bezw. hoffnungsreiche Deutung der bekannten Tatsachen bewerkstelligen lässt. Der Ref. fühlt sich in der Sache nicht kompetent und muss den Fachmännern die Beurteilung dieser anscheinend ganz rationell und sachgemäss durchgeführten Arbeit überlassen. *W. O.*

---

**Einführung in die Elektrochemie.** Nach der elektrolytischen Dissociationstheorie bearbeitet von P. Gerdes. VIII + 123 S. Halle, W. Knapp 1902. Preis M. 4.—

Das Büchlein ist für Leser „ohne besondere Vorkenntnisse" geschrieben. Nun werden erfahrungsmässig derartige populäre Bücher entweder von solchen geschrieben, denen die Aufgabe leicht erscheint, weil sie selbst dem Kreise, für en sie arbeiten, nahe stehen, oder von solchen, denen sie durch genaue Kenntnis und vielfältige Lehrerfahrung leicht (oder doch wenigstens ausführbar) geworden ist. Das vorliegende Werk gehört durchaus zur ersten Art und ist nicht geeignet, dem Schüler eine zuverlässige Grundlage für seine weitere Entwicklung zu liefern.

*W. O.*

---

**Zur Atombewegung.** Kritik und Neues von J. Hundhausen. 54 S. Leipzig J. A. Barth 1903. Preis M. 1.20.

Auch dieser Autor gehört zu den vielen, welche sich an der Sisyphusarbeit beteiligen, die Welt aus Atomen, Äther und Bewegung aufzubauen. Er ist ehrlich und wissenschaftlich genug, die vorhandenen Schwierigkeiten, die er auf seinen Wegen antrifft, nicht zu verstecken; aber überwinden kann er sie auch nur mit Worten.

*W. O.*

---

**Grundriss der reinen und angewandten Elektrochemie** von P. Ferchland. VII + 271 S. Halle, W. Knapp 1903. Preis M. 5.—.

Das Buch bezeugt, dass der Verfasser auf Grund sorgfältiger Studien und mit guten Kenntnissen an seine Arbeit gegangen ist. Nach Anlage und Durchführung unterscheidet es sich aber nicht sehr erheblich von den Werken von Le Blanc und Arrhenius.

*W. O.*

---

**Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Zum Gebrauche bei den praktischen Übungen im Laboratorium von H. Hlasiwetz. Dreizehnte Auflage, von G. Vortmann. VI + 51 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1904. Preis M. 1.—.

Der Wert dieser wohlbekannten Anleitung liegt in der praktischen Sicherheit, welche sie vermittelt. Die theoretische Fruchtbarmachung des Unterrichts ist dem Lehrer überlassen geblieben, doch wird der neuzeitlich denkende Lehrer Schwierigkeiten finden, die alte Bezeichnungsweise und Formulierung mit den neuern Anschauungen in Verbindung zu bringen.

*W. O.*

---

**Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen** von L. Spiegel. XII + 911 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 20.—.

Mit grosser Aufmerksamkeit verfolgt die wissenschaftlich-literarische Produktion die Bedürfnisse des Büchermarkts, und es gibt kein das Interesse weiterer Kreise erweckendes Wissensgebiet, an dem sich nicht alsbald ein eifriger Autor oder Verleger ansiedelte, um dem erwachenden Bedürfnis nach Auskunft entgegenzukommen. So darf das Erscheinen eines „Stickstoffbuches" zu unserer Zeit, wo sich die Bedeutung dieses Elements in wissenschaftlicher wie praktischer Beziehung auf das deutlichste geltend macht, durchaus als „zeitgemäss" bezeichnet werden.

Was die Ausführung der Aufgabe anlangt, so setzt sie allerdings ein sehr erhebliches Mass an Kenntnissen und Erfahrungen voraus, wenn sie allseitig

befriedigend gelingen soll. Von dem Standpunkte des Physikochemikers nun lässt sich das vorliegende Buch nicht loben, denn es enthält eine grosse Anzahl missverstandener Angaben und schiefer Darstellungen. Man sehe z. B. auf Seite 205 die Darstellung der Leitfähigkeitseigenschaften der Salpetersäure an, wo gelegentlich die notwendigsten Angaben, wie Einheit, Temperatur und dergl. fehlen, oder Seite 217 die Wiedergabe der Untersuchung von Roscoe über die Verdampfung der wässrigen Salpetersäure, wo sich die Behauptung findet, dass für jedes Gemenge zweier flüchtiger Flüssigkeiten eine Temperatur existiere, bei welcher es unverändert verdampft. Dagegen soll nicht unterlassen werden, die reichliche Verwertung der ältern und ältesten Literatur, namentlich auf dem pharmazeutischen Gebiete, als einen Vorzug hervorzuheben. *W. O.*

---

**La Chimie physique et ses applications** par J. H. van't Hoff, traduit par A. Corvisy. 78 S. Paris, A. Hermann 1903. Preis Fr. 3.50.

Dies ist eine französische Übersetzung der Vorlesungen, welche van't Hoff in Chicago bei Gelegenheit der dortigen Decennialfeier gehalten hat, und welche nach der deutschen Ausgabe bereits (43, 254) angezeigt worden sind. Als Zeichen des sich allmählich mehrenden Interesses unserer Nachbarn an der allgemeinen Chemie darf diese Ausgabe mit Freude begrüsst werden. *W. O.*

---

**Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente.** Vortrag auf der 75. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Kassel von Sir W. Ramsay. 29 S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 1.—.

Wie bekannt, hat Ramsay der grossen Zahl seiner fundamentalen Entdeckungen eine höchst unerwartete neue hinzugefügt: die fortdauernde Bildung von Helium aus Radium. Man wird daher mit dem lebhaftesten Interesse in diesem Vortrage das Nähere hierüber, sowie über die allgemeinen Betrachtungen entnehmen, welche diese Tatsache bei dem geistvollen englischen Forscher ausgelöst hat. *W. O.*

---

**Vorlesungen über theoretische Physik** von H. von Helmholtz. Bd. I, **1. Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik,** herausgegeben von A. König und C. Runge. 50. S. Leipzig, J. A. Barth 1903. Preis M. 3.—.

Es macht heute bereits einen seltsamen Eindruck, wenn man in den einleitenden Worten dieser stenographisch nachgeschriebenen Vorlesung Helmholtz sich entschuldigen hört, dass er seinen Entwicklungen erkenntnistheoretische Betrachtungen vorauszuschicken sich veranlasst sehe. „Zu meiner persönlichen Rechtfertigung möchte ich darauf hinweisen, dass ich aus langer Praxis eine ausgedehnte Kenntnis über die zu behandelnden Probleme besitze und auch einige Erfahrung über die leichteste Beseitigung der bei naturwissenschaftlichen Arbeiten auftretenden Schwierigkeiten gewonnen habe. Da die Philosophen, bei denen ich mir Rat holte, ihre Untersuchungen erst bei dem Wissen anfangen, was bereits mit Worten ausgedrückt werden kann, und die davor liegenden Prozesse des Sammelns der tatsächlichen Erfahrung meist gar nicht oder doch nur vom Hörensagen kennen, so habe ich mir selbst helfen und mir die Dinge vielfach in eigener Weise zurecht legen müssen."

Einen Überblick über diese „Dinge“ gibt das Inhaltsverzeichnis: Die Philosophie und die Naturwissenschaften; die physikalischen Wissenschaften. Kritik der alten Logik; die Begriffe und ihre Konnotationen; der Gattungsbegriff und die Naturgesetze; Naturgesetz, Kraft und Ursache; die Hypothese als Vorstufe des Gesetzes; die Vollständigkeit der wissenschaftlichen Erfahrung und ihre praktische Bedeutung. Die Darstellung der Erscheinungen in Integralen und Differentialgleichungen; der Begriff der Gleichheit; Vergleichung ungleichartiger Körper; der Begriff des Zählens und die Gesetze der Addition; die irrationalen Zahlen und die kontinuierlich veränderlichen Grössen; Verknüpfung der Grössen zu ungleichartigen Grössen; die absoluten Einheiten; die Addition von Strecken und anderer komplexer Grössen; Zusammensetzung von Drehungen.

Über den Inhalt hier einzelne Mitteilungen zu machen, erübrigt sich wohl. Der Verlagsbuchhandlung ist Anerkennung dafür auszusprechen, dass sie dieses wertvolle Dokument den Lesern einzeln zugänglich gemacht hat; allerdings erscheint der Preis von 3 M. für wenig mehr als 3 Bogen sehr hoch. *W. O.*

---

**Handbuch der Elektrochemie,** bearbeitet von W. Borchers, E. Bose, H. Danneel, K. Elbs, F. Küster, F. Langguth, W. Nernst, H. Stockmeier. Halle a./S., Verlag von W. Knapp 1903. — **Elektromagnetische Aufbereitung** von F. Langguth. 64 S. Preis M.3.—. — **Spezielle Elektrochemie** von H. Danneel. Lief. I. 80 S. Preis M.3.—.

Unter den Fachgenossen war es längst bekannt, dass in dem Kreise, der seinen Mittelpunkt in dem Göttinger Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie hat, die Herausgabe eines ausführlichen Handbuchs der Elektrochemie vorbereitet wurde. Nunmehr sind die Vorarbeiten so weit gediehen, dass die Herausgabe dieses weitschichtigen Unternehmens im Umfange von 175 Druckbogen, d. h. 2800 Seiten, binnen zwei Jahren versprochen werden kann. Von den vorliegenden beiden Lieferungen erregt die „spezielle Elektrochemie“ von Danneel naturgemäss das meiste Interesse, da hier eine möglichst vollständige Zusammenstellung aller vorhandenen Untersuchungen und Messungen im Gebiete der anorganischen Elektrochemie geboten werden soll: ein Unternehmen, das den aufrichtigen Dank aller in unserm Gebiete tätigen Mitarbeiter, der technischen vielleicht noch mehr, als der wissenschaftlichen, sich erwerben wird. Ein Blick in die vorliegende Lieferung lässt die Sorgfalt erkennen, mit welcher insbesondere auch die ältere Literatur berücksichtigt ist. Dem Berichterstatter wird es eine Freude sein, über den Fortschritt des wichtigen Unternehmens weiter Nachricht geben zu können. *W. O.*

---

**Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie** für Studium und Praxis von Th. Posner. XXXI + 435 S. Leipzig, Veit & Comp. 1903. Preis M.10.—.

Zunächst für die Zwecke des Unterrichts, dann auch für die der selbständigen Arbeit hat der Verfasser in möglichst systematischer Weise den Aufbau der organischen Verbindungen aus den Elementen oder einfachern Stoffen behandelt. Wenn auch die Darstellungsweise dem gegenwärtigen Stande der organischen Chemie entsprechend rein beschreibend ist, so handelt es sich doch hier um ein empirisches Material, das seinerzeit, wenn die neue Epoche auch für diesen Teil

der Chemie anbrechen wird, die Bausteine der neuen Wissenschaft zu liefern bestimmt ist. Schon jetzt sieht man, wie insbesondere der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Beeinflussung durch die Konstitution sowie durch Katalysatoren den Schlüssel für das allgemeine Verständnis der synthetischen Methoden bietet.

Was das vorliegende Buch anlangt, so haben Stichproben eine angemessene und rationelle Behandlung des Gegenstands ergeben; es lässt sich daher voraussehen, dass es in zunehmendem Masse sich seine Stellung im Unterricht erringen wird. *W. O.*

---

**Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie** an der Königlichen technischen Hochschule zu Aachen von W. Borchers (Elektrische Messinstrumente von H. Danneel). 61 S. Halle, W. Knapp 1903. Preis M.6.—.

Es wird über die Entstehungsgeschichte des Instituts, einzelne darin ausgeführte Arbeiten, das Äussere und Innere, insbesondere die technischen und apparativen Einrichtungen und schliesslich über die Ziele des neuen Instituts berichtet. Für alle, die sich mit den zwischen Wissenschaft und Technik liegenden Gebieten zu befassen haben oder befassen wollen, findet sich reichliche Auskunft und Belehrung. Auch dürften manche der halbtechnischen Apparate und Einrichtungen, die sich hier beschrieben finden, sich zur Einführung in die wissenschaftlichen Laboratorien gut eignen. *W. O.*

---

**Mathematical Papers of the late George Green,** edited by N. M. Ferrers. Facsimile reprint. Paris, A. Hermann 1903. Preis fr.20.—.

Der vorliegende Band ist ein anastatischer Abdruck der Ausgabe von 1870 der, wie es im Wesen dieser Technik liegt, auch die Druckfehler und die dazugehörige Verbesserungstabelle wiederbringt. Über die grundlegende Bedeutung der hier wiedergegebenen Arbeiten braucht kein Wort gesagt zu werden; doch ist vielleicht die Erinnerung nützlich, dass auch dieser geniale und selbständige Forscher, wissenschaftlich gesprochen, ein self made man war. *W. O.*

---

**Elementare anorganische Chemie** von J. Walker. Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von Margarete Eggebrecht und Emil Bose. VIII + 326 S. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1903. Preis M.5.—.

Angesichts der besondern Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hatte, und über die bei Gelegenheit der englischen Ausgabe (**41**, 250) berichtet worden ist, erscheint es zweifelhaft, ob bei der Abwesenheit ähnlicher Verhältnisse in Deutschland die Übersetzung einem vorhandenen Bedürfnisse entgegenkommt. Wird demgemäss für das vorliegende Büchlein eine ausgedehntere Einführung in unsern regelmässigen Unterricht nicht zu erwarten sein, so enthält es doch so viel Anregendes und Originales, dass ihm insbesondere bei den Lehrern eine freundliche und dankbare Aufnahme gesichert erscheint. *W. O.*

---

# Autoren-Register zu Band XLIII, XLIV und XLV.

*R* bedeutet Referat.


Abegg, R., Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induktion. *R.* XLV. 508.

— Theorie der elektrolytischen Dissociation. *R.* XLV. 722.

Abel, E., Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls. *R.* XLIII. 499.

Adolph, G., Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren. *R.* XLV. 255.

Aloy, S., Atomgewicht des Urans. *R.* XLIV. 120.

Amerio, A., Lehmannsche flüssige Kristalle. *R.* XLIV. 379.

Andrews, L. W., Methode zur Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke unter gewissen Verhältnissen. *R.* XLIII. 758.

Angel, A., u. A. V. Harcourt, Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem Kupriacetat. *R.* XLV. 252.

Annuaire pour l'an 1903, publié par le bureau des longitudes. *R.* XLIII. 250.

Armstrong, E. F., W. Hinrichsen, F. Weigert u. G. Just, siehe J. H. van 't Hoff.

Arndt, K., Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. XLV. 571.

Arnold, C., Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie. *R.* XLIV. 155.

Arrhenius, S. A., Lehrbuch der kosmischen Physik. *R.* XLIV. 510.

— Physik des Vulkanismus. *R.* XLIII. 752.

— u. Th. Madsen, Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine. XLIV. 7.

d'Arsonval, Osmotischer Druck beim Schutz der lebenden Zelle gegen Kälte. *R.* XLV. 707.

— Gariel, Chauveau, Marey par M. Weiss, Traité de Physique Biologique. Tome II: par MM. Bertin-Sans, André, Broca, Charpentier, R. Dubois, Gariel, Guilloz, Henocque, Imbert, A. Londe, Malosse, Mangin, A. Petit, Sigelas, Sulzer, Tschernning und Weiss. *R.* XLV. 718.

Aschan, O., Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate. *R.* XLIV. 511.

Aschkinass, E., u. W. Caspari, Bakterienschädigende Wirkung der Becquerelstrahlen. *R.* XLV. 383.

Astruc, A., und J. Tarbouriech, Acidimetrie der Arsensäuren. *R.* XLV. 707.

Aubel, E. van, Dichte der Legierungen. *R.* XLV. 704.

— Elektrischer Widerstand reiner Metalle. *R.* XLV. 120.

Auerbach, F., Grundbegriffe der modernen Naturlehre. *R.* XLIII. 250.

—, G., Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei. *R.* XLIII. 505.

Babel, A., siehe Ph. A. Guye.

Bailbache, Kristallinisches Molybdänsulfat. *R.* XLIV. 119.

Balachowsky, Trennung des Kobalts von Nickel auf elektrischem Wege. *R.* XLV. 706.

Baly, E. C. C., u. F. G. Donnan, Änderung der Oberflächenenergie und der Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd. *R.* XLV. 123.

— u. H. W. Syers, Spektrum des Cyans. *R.* XLIII. 120.

Bancroft, W. D., Beschränkung des Massenwirkungsgesetzes. *R.* XLIII. 758.

— Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit. *R.* XLV. 120.

Band, E., Verbindungen von gasförmigem Ammoniak mit Aluminiumchlorid. *R.* XLIII. 378.

Barlow, W., Grundlage der 32 Symmetrieklassen. *R.* XLIII. 637.

Barmwater, F., Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. XLV. 557.

Bassett jun., H., siehe F. G. Donnan.

Batschinski, A., Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und von ihrer chemischen Konstitution. *R.* XLIV. 759.

— A. J., Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen. XLIII. 369.

— Versuch, die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente physikalisch zu erklären. XLIII. 372.

Baud, L., Dissociation und thermische Untersuchung des $Al_2Cl_6.18NH_3$. *R.* XLIV. 121.
— Thermische Studien der Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen. *R.* XLIV. 120.
Baur, E., Farbenempfindliches Chlorsilber. XLV. 613.
— Chemische Kosmographie. *R.* XLIV. 127.
— u. A. Glaessner, Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure. XLIII. 354.
Bayrac, P., siehe C. Camichel.
Beckmann, E., Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. VII. XLIV. 161.
Becquerel, H., Beobachtungen am Uran bei sehr tiefer Temperatur. *R.* XLV. 707.
— Sekundäre Radioaktivität der Metalle. *R.* XLIV. 117.
Beliankin, D., Allotropie des Tellurs. *R.* XLIII. 381.
Bellati, M., Die entwickelte Wärme durch Benetzen von Pulvern. Erste Mitteilung. *R.* XLIV. 636.
— u. L. Finazzi — — — Zweite Mitteilung. *R.* XLIV. 636.
Bellucci, J., Monochlorplatinsäure. *R.* XLIV. 504.
Bemmelen, J. M. van, Absorption. 7. Abhandlung. *R.* XLIII. 508.
Benoist, A., Gesetze der Durchlässigkeit der Stoffe für X-Strahlen. *R.* XLIV. 117.
Berichtigung zum Autoren-Register für Bd. 42, 729 (1902). XLIV. 760.
Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. *R.* XLIII. 253.
Berthelot, Anfänglicher Verlauf der chemischen Reaktion. Allotrope Zustände des Silbers. *R.* XLIV. 116.
— Auflösung von festen Metallen in Quecksilber oder allgemeiner in andern geschmolzenen Metallen. *R.* XLIV. 116.
— Bildung organischer Verbindungen. *R.* XLIII. 377.
— Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd. *R.* XLV. 702.
— Elektrochemische Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des Silbers. *R.* XLIV. 122.
— Verbindungen des Silbers mit Quecksilber. *R.* XLIV. 116.
— Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd. *R.* XLV. 714.
Bibliothek, photographische, Nr. 10. Der Gummidruck von J. Gädicke. — Die Trockenplatte von Lüppo-Cramer. — Nr. 18. Lehrbuch der Mikrophotographie von C. Kaiserling. *R.* XLIV. 254.
Bidet, F., Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf substituierte Ammoniumchloride. *R.* XLV. 708.
Billitzer, J., Theorie der Kolloide und Suspensionen. XLV. 307.
Billows, E., Bemerkenswerter Fall von morphologischem und physikalischem Isomorphismus zwischen Acenaphten und Acenaphtylen. *R.* XLIV. 382.
— Kristallographische Untersuchungen über Diphenylselenidbromid und Diphenyltelluridbromid. *R.* XLIV. 381.
Biltz, H., Periodensystem der Elemente. *R.* XLIII. 634.
—, W., Löslichkeitsbeeinflussungen durch anorganische Salze. XLIII. 41.
Biron, E., Nebenreaktion in der Gaskette von Grove. *R.* XLIII. 380.
Biscan, W., Was ist Elektrizität? *R.* XLIV. 124.
Bjerknes, C. A., Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte. *R.* XLIII. 126.
Bloch, E., Wirkung der Radiumstrahlen auf Selenium. *R.* XLV. 703.
Bodländer, G., u. P. Breull, Bildung des Natriumbikarbonats. *R.* XLV. 629.
Bodman, G., Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden. *R.* XLIII. 382.
Bois, H. du, Umwandlungstemperaturen im elektromagnetischen Felde. *R.* XLIII. 757.
Borchers, W., Elektrometallurgie des Nickels. *R.* XLV. 724.
— Neues Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie. *R.* XLV. 728.
—, E. Bose, H. Danneel, K. Elbs, F. Küster, F. Langguth, W. Nernst, H. Stockmeier, Handbuch der Elektrochemie. *R.* XLV. 727.
Borodowsky, W., Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. XLIII. 75.
Bose, E., Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern. *R.* XLIII. 753.
Boudouard, Legierungen von Aluminium und Magnesium. *R.* XLV. 705.
Bradley, W. P., u. A. W. Brown, Ein auf ein Tausendstel Grad genauer Thermostat. *R.* XLIII. 118.
Brauner, B., Basis der Atomgewichte. *R.* XLIII. 382.
— u. F. Pavlicek, Atomgewicht des Lanthans. *R.* XLV. 127.
Brauns, R., Beständigkeit einiger Schwefelmodifikationen. *R.* XLIII. 751.

Brauns, R., Verhältnis von Conchit zu Aragonit. *R.* XLIII. 749.
Bremer, G. J. W., Brechungsindizes von Chlorcalciumlösungen. *R.* XLIV. 759.
Breull, P., siehe G. Bodländer.
Brislee, F. J., siehe R. Luther.
Brown, A. W., siehe W. P. Bradley.
Browne, A. W., Synthetische Analyse im ternären System. *R.* XLIV. 115.
Bruner, L., Dissociation des Chloralhydrats und Chloralalkoholats. *R.* XLV. 380.
Bruni, G., Eigenschaften des Stickstoffperoxyds als Lösungsmittel. *R.* XLIV. 381.
— Polymorphismus und chemische Isomerie. *R.* XLIV. 640.
— Untersuchungen über feste Lösungen. *R.* XLIV. 505.
— u. W. Meyerhoffer, Heterogene Gleichgewichte zwischen Mischkristallen isomorpher Salzhydrate. *R.* XLIV. 754.
— u. M. Padoa, Bildung von Mischkristallen durch Sublimation. *R.* XLIV. 501.
— — Existenz von Racemkörpern in Lösung. *R.* XLIV. 501.
Bucherer, A. H., Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle. *R.* XLIII. 756; *R.* XLV. 510.
Buchner, E., H. Buchner u. M. Hahn, Zymasegärung. *R.* XLV. 717.
— u. M. Hahn, siehe E. Buchner.
Bütschli, O., Beobachtungen über Kiesel- und Kalknadeln von Spongien. *R.* XLIII. 752.
— Untersuchungen über Amylose und amyloseartige Körper. *R.* XLV. 640.
Byk, A., Ausnahmen von der Phasenregel. XLV. 465.

Cain, J. C., u. Fr. Nicoll, Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen. *R.* XLV. 252.
Calugareanu u. V. Henri, Widerstand der roten Blutkörperchen. *R.* XLV. 121.
Camichel, C., u. P. Bayrac, Methode zur Charakterisierung der Farbstoffe. *R.* XLV. 702.
Campetti, A., Polarisation des Magnesiums in alkalischen Lösungen. *R.* XLIV. 640.
Carnot, Sadi, Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. *R.* XLIII. 640.
Carrara, G., Einfluss des Lösungsmittels auf die Überführungszahlen. *R.* XLIV. 754.
Carrara, G., u. A. Coppadoro, Schmelzpunkte und das Verhalten einiger organischer Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen. *R.* XLIV. 379.
— u. M. G. Levi, Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens. — Unterkühlung des Dichtemaximums. *R.* XLIV. 502.
Cartaud, G., Zellenartige Struktur einiger Metalle. *R.* XLV. 705.
Carveth, H. R., Studien über Dampfzusammensetzung. *R.* XLIII. 759.
Caspari, W., siehe E. Aschkinass.
Castell-Evans, J., Physico-chemical Tables. *R.* XLIII. 128.
Caubet, F., Die Form der praktischen Isotherme in Gasgemischen. Berichtigung. XLIII. 115.
Chabrié, C., Einige Verbindungen des Cäsiums. *R.* XLIV. 121.
— Kenntnis des Cäsiums. *R.* XLV. 711.
— u. E. Rengade, Beitrag zum Studium des Indiums. *R.* XLIV. 119.
Chapman, D. L., u. F. A. Lidbury, Zersetzung des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken. *R.* XLV. 251.
Chilesotti, A., Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. *R.* XLV. 256.
Christiansen, C., u. J. J. G. Müller, Elemente der theoretischen Physik. *R.* XLV. 512.
Ciamician, G., Entpolymerisierung einiger anorganischer Chloranhydride. *R.* XLIV. 503.
— u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. Vierte Mitteilung. *R.* XLIV. 504.
Ciommox, G. Di, Elektrische Leitfähigkeit einiger isolierender Flüssigkeiten und ihrer Gemische. *R.* XLIV. 508.
Classen, A., Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. *R.* XLV. 510.
Coblentz, W. W., Einige optische Eigenschaften des Jods. *R.* XLV. 716.
Coehn, A., Elektrochemisches Verhalten des Acetylens. *R.* XLV. 256.
Cohen, E., Physical Chemistry for Physicians and Biologists. *R.* XLIV. 255.
Cohn, R., siehe A. Rosenheim.
—, Th., Methodik der klinischen Kryoskopie. *R.* XLIV. 758.
Colson, A., Gewisse Bedingungen der Umkehrbarkeit. *R.* XLIV. 118.
— Inversionspunkte der Lösungen. *R.* XLV. 714.
Coninck, Oechsner de, Studien über Uranitrat. *R.* XLIII. 377.

Coninck, Oechsner de, Untersuchung des Urannitrats. *R.* XLIII. 378.
Coppadoro, A., Affinitätsgrössen halogenierter Oxybenzoesäuren. *R.* XLIV. 508.
Coppet, L. C. de, Molekulare Depressionen der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers durch *KCl, NaCl, RbCl, LiCl* u. $NH_4Cl$. *R.* XLV. 704.
Crismer, L., Mechanismus der physikalischen Fällungen. *R.* XLIV. 756.
Crum Brown, A, Ionen der Elektrolyse. *R.* XLIII. 120.
Curie, P., u. A. Debierne, Radioaktivität der Radiumsalze. *R.* XLV. 709.

Dalfsen, B. M. van, siehe Ph. Kohnstamm.
Danneel, H., Spezielle Elektrochemie. *R.* XLV. 727.
Dannemann, Fr., Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften. *R.* XLV. 512.
David, L., Ratgeber für Anfänger im Photographieren. *R.* XLIV. 255.
Dawson, H. M., Lösungseigenschaften von gemischten Flüssigkeiten. *R.* XLV. 125.
Debierne, A., siehe P. Curie.
Décombe, L., Kontinuität des Spektrums glühender fester Körper und Flüssigkeiten. *R.* XLV. 709.
Defacqz, Ed., Wolframarsenid und Wolframchlorarsenid. *R.* XLIII. 378.
Delage, M., Pyrogallolsulfosäuren. *R.* XLV. 711.
Demarçay, E., Europium. *R.* XLV. 705.
Denison, R. B., Direkte Messung von Überführungszahlen. XLIV. 575.
Dessau, B., siehe A. Righi.
Dewar, J., Fester Wasserstoff. *R.* XLIII. 119.
Dhommée, R., Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid. *R.* XLV. 715.
Dobbie, J. J., u. A. Lander, siehe W. N. Hartley.
Dobroserdow, D., Doppelsalze aus Nickel-, bezw. Kobaltjodid und Quecksilberjodid. *R.* XLIII. 379.
— Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Jodmetallen in ihrer Abhängigkeit von der Wertigkeit der letztern. *R.* XLIII. 379.
— Zustandsänderungen des Quecksilberjodids. *R.* XLIII. 379.
Doelter, C., Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen. *R.* XLIII. 752.
Doelter, C., Dichte des flüssigen und des festen Magmas. *R.* XLIII. 752.
— Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre Löslichkeit in Magmen. *R.* XLIII. 753.
Dolezalek, F., siehe F. Kohlrausch.
Donnan, F. G., Kondensation von Dämpfen organischer Flüssigkeiten in Gegenwart von staubfreier Luft. *R.* XLV. 251.
— siehe E. C. C. Baly.
— u. H. Bassett jun., Farbenveränderungen beim Kobaltchlorid. *R.* XLV. 124.
Dorn, E, Die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation. *R.* XLIII. 511.
Drucker, K., siehe W. Herz.
Drude, P., Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch. *R.* XLV. 378.
Duboin, A., Reduzierende Eigenschaften des Magnesiums und Aluminiums. *R.* XLV. 702.
Duhem, P., Dauernde Änderungen und die Thermodynamik. IX. XLIII. 695.
—, M. P., Les théories électriques de Clerk Maxwell. *R.* XLIV. 124.
Düllberg, P., Verhalten der Vanadate in wässriger Lösung. XLV. 129.

Eckstädt, A., Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff. *R.* XLIII. 509.
Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. 9. Heft, die Grundlage der Photographie mit Gelatineemulsionen. 10. Heft, die Praxis der Photographie mit Gelatineemulsionen. *R.* XLIII. 639.
Elbs, K., Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung organischer Präparate. *R.* XLIII. 639.
Enriques, P., Osmotische Untersuchungen über Infusorien und über die „Limnaea stagnalis". *R.* XLIV. 509.
Ericson-Aurén, T., u. W. Palmaer, Auflösung von Metallen. II. XLV. 182.
Exner, F., u. A. Haschek, Wellenlängen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. *R.* XLIII. 251.

Fedorow, E. von, Beiträge zur zonalen Kristallographie. *R.* XLIII. 748.
Fellinger, R., Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen im homogenen elektrischen Feld. *R.* XLIII. 750.

Feltone, E., Isoliermaterialien und Wärme-(Kälte-)Schutzmassen. *R.* XLIII. 251.
Ferchland, P., Grundris der reinen und angewandten Elektrochemie. *R.* XLV. 725.
Ferrers, N. M., Mathematical Papers of the late George Green. *R.* XLV. 728.
Finazzi, L., siehe M. Bellati.
Findlay, A., Löslichkeit von Mannitol, Pikrinsäure und Anthracen. *R.* XLV. 126.
Finzi, B., Löslichkeit des Silberchlorids bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen. *R.* XLIV. 507.
Fireman, P., Ableitung der Grösse des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen auf Grundlage der kinetischen Theorie. *R.* XLIII. 758.
— Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum und die kinetische Gastheorie. *R.* XLIII. 758.
Fischer, E., Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe. *R.* XLV. 640.
—, W., u. W. Hertz, Chromhydroxyd. *R.* XLV. 506.
—, M., u. H. Neilson siehe J. Loeb.
Flusin, G., Osmose durch eine Ferrocyankupfermembran. *R.* XLV. 703.
Forcrand, Eigenschaften des Natriumsuperoxyds. *R.* XLIII. 377.
—, de, Molekulargewicht des Chlorhydrats bei der Siedetemperatur. *R.* XLV. 713.
— Molekulargewichte beim Siedepunkt. *R.* XLV. 713.
— Thermische Untersuchung der Hydrate des Kaliumhydroxyds. *R.* XLV. 707.
— Thermische Untersuchung der Hydrate des Natriumhydroxyds. *R.* XLV. 708.
— Verallgemeinerung des Gesetzes von Trouton. *R.* XLV. 702.
— Verdampfungswärme und Schmelzwärme einiger Elemente. *R.* XLV. 713.
Förster, F., Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse. *R.* XLV. 630.
Forstner, A., Künstliche Kühlung. Isolation gegen Feuchtigkeit und Elektrizität. *R.* XLV. 724.
Fortey, E. C., siehe S. Young.
Fortini, V., siehe A. Piccini.
Francesconi, L., u. A. Milesi, Bildung des Acetoxims. *R.* XLIV. 636.
Fredenhagen, C., Passivität des Eisens. — Periodische Erscheinungen an Eisenelektroden. XLIII. 1.
Freundlich, H., Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte. XLIV. 129.
Frühling, R., Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. *R.* XLIII. 384.

Gädicke, J., Photographische Bibliothek Nr. 10: Der Gummidruck. *R.* XLIV. 254.
Gans, W., Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung. *R.* XLIII. 499.
Gasparini, O., siehe C. Ulpiani.
Geer, W. C., Thermostaten und Thermoregulatoren, *R.* XLIII. 118.
Geipert, R., siehe F. Haber.
Gerdes, P., Einführung in die Elektrochemie. *R.* XLV. 725.
Gewecke, J., Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen. XLV. 684.
Gialdini, G., siehe A. Miolati.
Gibbs, Josiah Willard. XLIV. 1.
Gilbody, A. W., u. C. H. G. Sprankling, Einfluss der Methylgruppe auf Ringbildung. *R.* XLIII. 123.
Giolitti, F., Blei- und Kupferjodate. *R.* XLIV. 503.
Glaessner, A., siehe E. Baur.
Gnesotto, T., Elektrisches Leitvermögen der wässrigen Lösungen in der Nähe von 4°. *R.* XLIV. 635.
Godlewski, M. T., Osmotischer Druck einiger Lösungen, berechnet nach den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten. *R.* XLV. 121.
Goldschmidt, Fr., Physikalisch-chemische Studien an wässrigen Ammoniaklösungen. *R.* XLIII. 507.
Goldstein, A. H., siehe Ch. F. Mabery.
Gouy, Elektrokapillare Wirkung der undissociierten Moleküle. *R.* XLV. 710.
Gradenwitz, A., Methode zur Bestimmung von Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen. *R.* XLIII. 757.
Granger, A., Antimonquecksilberjodidverbindung. *R.* XLV. 703.
Grassi, U., Theorie des Reststromes. XLIV. 460.
Grauer, K., Preisbewegung der Chemikalien seit dem Jahre 1861. *R.* XLIV. 382.
Grünwald, F., Herstellung der Akkumulatoren. *R.* XLV. 724.
Guareschi, J., Storia della chimica. — I. Amedeo Avogadro e la teoria molecolare; II. Faustino Malaguti e le sue opere. *R.* XLIV. 512.

Guglielmo, G., Bestimmung des Molekulargewichts in verdünnter Lösung. *R.* XLIV. 634.
Guillet, L., Legierungen des Aluminiums mit Molybdän. *R.* XLV. 710.
— Verbindungen von Aluminium und Molybdän. *R.* XLV. 705.
— Verbindungen von Aluminium und Wolfram. *R.* XLV. 703.
Guinchant, Kompressibilität der Lösungen. *R.* XLIV. 119.
Guye, Ph. A., Journal de chimie physique. *R.* XLV. 722.
— u. A. Babel, Drehungsvermögen und Stellungsisomerie. *R.* XLV. 121.
— u. L. Perrot, Messung der Oberflächenspannung. *R.* XLV. 703.

Haber, F., Autoxydation und ihr Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente. *R.* XLV. 632.
— Ferritlösungen. *R.* XLV. 505.
—, u. R. Geipert, Aluminiumdarstellung. *R.* XLV. 505.
Hahn, O., Thermodynamik des Wassergases. XLIV. 513.
— u. H. Buchner, siehe E. Buchner.
Haller, A., Les industries chimiques et pharmaceutiques. *R.* XLV. 719.
Hanriot, M., Mechanismus der Fermentwirkungen. *R.* XLIII. 378.
Hantzsch, A., Diazoverbindungen. *R.* XLIV. 382.
Harcourt, A. V., siehe A. Angel.
Hartley, H., Polymorphismus. *R.* XLIII. 125.
—, W. N., J. J. Dobbie u. A. Lauder, Absorptionsspektren des Phloroglucinols. *R.* XLV. 124.
Haschek, A., siehe F. Exner.
Hasslinger, R. v., Potentialdifferenzen in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten. *R.* XLIII. 755.
Hébert, A., u. G. Reynaud, Spezifische Absorption der X-Strahlen durch Metallsalze. *R.* XLIV. 118.
Hédon, E., Affinität der roten Blutkörperchen gegen Säuren und Basen. *R.* XLV. 711.
Heidenhain, M., Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben. *R.* XLV. 384.
Helbig, D., Neues Oxyd des Stickstoffs. *R.* XLIV. 503.
Helm, G., Antwort. XLIV. 498.
Helmholtz, H. v., Vorlesungen über theoretische Physik. *R.* XLIII. 256. *R.* XLIV. 253. *R.* XLV. 726.
Hemptinne, A. v., Einfluss des Magnetismus auf das Leuchten der Gase. *R.* XLV. 118.
Hemptinne, A. v., Das Leuchten der Gase. *R.* XLV. 118.
Henderson, G. G., u. D. Prentice, Einfluss gewisser Säureoxyde auf die spezifische Drehung der Milchsäure und des Kaliumlaktats. *R.* XLIII. 121.
Henri, V., Lois générales de l'Action des Diastases. *R.* XLIV. 128.
— siehe Calugareanu.
Henrich, F., Negative Natur ungesättigter Radikale. *R.* XLV. 634.
Hertz, W., siehe W. Fischer.
Herz, W., Hydroxyde von Zink und Blei. *R.* XLIII. 507.
— Chemische Verwandtschaftslehre. *R.* XLV. 722.
— u. K. Drucker, Quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen. *R.* XLIII. 383.
Heyl, P. R., Kristallisation aus einem stromführenden Elektrolyt. *R.* XLIV. 114.
Heyn, E., Kupfer und Sauerstoff. *R.* XLIV. 758.
Hinrichsen, W., E. F. Armstrong, F. Weigert u. G. Just siehe J. H. van't Hoff.
Hittorf, W., Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen. XLIII. 239.
Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. *R.* XLV. 725.
Hoff, J. H. van't, Bildung des natürlichen Anhydrits. *R.* XLIII. 512.
— Gedächtnisrede auf Raoult. *R.* XLV. 124.
— La Chimie physique et ses applications. *R.* XLV. 726.
— Vorträge über physikalische Chemie. *R.* XLIII. 254.
— E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert u. G. Just, Gips und Anhydrit. XLV. 257.
Hofmann, R., Kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf Komplexbildung schliessen? XLV. 584.
Holleman, A. F., A Text-Book of Organic Chemistry. *R.* XLIV. 255.
Hollmann, Berichtigungen zur Abhandlung. XLIII. 640.
— R., Physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen des Acetaldehyds. XLIII. 129.
Hosking, R., siehe T. R. Lyle.
Hudson, C. S., Multirotation des Milchzuckers. XLIV. 487.
Hulett, G. A., Berichtigung. XLV. 640.

Hundshausen, J., Zur Atombewegung. *R.* XLV. 725.

Inglis, J. K. H., siehe R. Luther.
Innes, W. R., Einfluss der Temperatur auf die Association in Benzollösung. Molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen. *R.* XLIII. 121.

Jacquerod, A., siehe M. W. Travers.
— u. G. Senter, siehe M. W. Travers.
Jaffé, G., Studien an übersättigten Lösungen. XLIII. 565.
Jäger, A., Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung. *R.* XLIII. 504.
Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. Jahrgang. *R* XLIII. 251.
Jaubert, G. F., Darstellungsweise der Natriumsuperoxydhydrate und deren Eigenschaften. *R.* XLIII. 377.
Jones, H. C., Principles of Inorganic Chemistry. *R.* XLIII. 252.
— H. O., u. O. W. Richardson, Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons. *R.* XLV. 126.
— — Zersetzung des Oxalessigsäurephenylhydrazons. Neue Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen. *R.* XLV. 126.
Jouniaux, Einwirkung des Silbers auf Bromwasserstoff. *R.* XLV. 708.
— Einwirkung von Sonnenstrahlen auf Chlorsilber *R.* XLV. 706.
— Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff. *R.* XLV. 704.
Jouve, Ad., Kristallinischer Kalk. *R.* XLV. 704.
Just, G., E. F. Armstrong, W. Hinrichsen u. F. Weigert, siehe J. H. van't Hoff.

Kaiserling, C., Photographische Bibliothek Nr. 18: Lehrbuch der Mikrophotographie. *R.* XLIV. 254.
Kauffmann, H., Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Teslaströme. *R.* XLIII. 634.
Kaufler, F., Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte. XLIII. 686.
— J., siehe R. Wegscheider.
Kaufmann, A., Kathodischer Angriff des Eisens in Ammoniumnitratlösung. — Neues Eisenoxyduloxyd. *R.* XLV. 505.
Kayser, H., Handbuch der Spektroskopie. *R.* XLIII. 384
Kistjakowsky, Wl., Elektrochemische Studien der Doppelsalze. *R.* XLIII. 380.
— — — — — Schluss. *R.* XLIII. 380.
Klimenko, B., siehe P. Melikow.
Kohlrausch, F., Gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze. XLIV. 197.
— Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen in Wasser. *R.* XLIII. 510.
— u. F. Dolezalek, Löslichkeit des Silberbromids und Silberjodids in Wasser. *R.* XLIII. 510.
Kohnstamm, Ph., u. B. M. van Dalfsen, Dampfspannungen von Ätherchloroformgemischen. *R.* XLV. 119.
König, A., u. C. Runge, 1. Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik. *R.* XLV. 726.
Königsberger, L., Hermann von Helmholtz. *R.* XLIII. 383; *R.* XLIV. 250.
Koppel, J., Chemie des Thoriums. *R.* XLIV. 384.
— Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen. *R.* XLIII. 506.
Korczynsky, A., Einwirkung des Broms auf das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol. *R.* XLV. 506.
Köthner, P., Das reine Tellur und sein Atomgewicht. *R.* XLV. 636.
Kowalski, J. v., u. J. v. Modzelewski, Brechungsexponenten der Gemische zweier Flüssigkeiten. *R.* XLV. 706.
Krüger, F., Über Polarisationskapazität. XLV. 1.
Krutwig, J., Untersuchungen über die Chromgerbung. *R.* XLIV. 760.
Kühl, H., Kinetik des Kohlenoxydknallgases. XLIV. 385.
Kühn, B., siehe A. Reychler.
Kullgren, C., Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. XLIII. 701.
Kuenen, J. P., u. W. G. Robson, Dampfdrucke des Kohlendioxyds und des Äthans. *R.* XLV. 249.
— Gemische mit Dampfdruckmaximum oder -minimum. *R.* XLV. 254.
— Thermische Eigenschaften des Kohlendioxyds und des Äthans. *R.* XLV. 250.
Kundt, A., Vorlesungen über Experimentalphysik. *R.* XLIII. 252.
Kurbatoff, W., Verdampfungswärme des Quecksilbers. XLIII. 104.
Küster, F. W., Elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal. *R.* XLIII. 502.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. *R.* XLIV. 125.

Laar, J. J. van, Begriff der unabhängigen Bestandteile. XLIII. 741.
Langbein, G., Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. *R.* XLIV. 252.
Langguth, F., Elektromagnetische Aufbereitung. *R.* XLV. 727.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. *R.* XLIII. 253; *R.* XLIV. 510.
Lauder, A., u. J. J. Dobbie, siehe W. N. Hartley.
Lebeau, P., Bestandteile des käuflichen Ferrosiliciums. *R.* XLIV. 121.
— Neues Kobaltsilicid. *R.* XLIV. 120.
— siehe H. Moissan.
Lebedew, P., Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes. *R.* XLIII. 754.
Le Blanc, M., Diaphragmen. *R.* XLV. 378.
— Elettrochimica. *R.* XLIV. 512.
Lehfeldt, R. A., Thermodynamik des Kadmiumelements. XLIII. 745.
Lemme, W., Wirkung von Ionen auf den Dampfstrahl. *R.* XLV. 119.
Lessing, A., Elastizität einiger Kupfernickellegierungen. *R.* XLIII. 755.
Levi, M. G., siehe G. Carrara.
Lidbury, J. A., siehe D. L. Chapman.
Liebisch, Th., Synthese der Mineralien und Gesteine. *R.* XLIII. 751.
Liesegang, R. E., Funktion des Sulfits im Entwickler. *R.* XLV. 379.
— Phosphorographie. *R.* XLV. 379.
— Reaktionsverzögerungen durch Gelatine. *R.* XLV. 379.
— Umkehrbare photochemische Prozesse. *R.* XLV. 379.
Lippmann, E. O. v., Chemische Kenntnisse vor tausend Jahren. *R.* XLV. 631.
Loeb, J., Antitoxische Wirkung. *R.* XLV. 381.
— Wertigkeit. *R.* XLV. 381.
— M. Fischer u. H. Neilson, Künstliche Parthogenese. *R.* XLV. 383.
Löb, W., Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes. *R.* XLV. 378.
Loi, D., siehe G. Pellini.
Lommel, E. von, Lehrbuch der Experimentalphysik. *R.* XLIV. 252.
Loepper, A., Studium der Chemie. *R.* XLIII. 250.
Lorenz, H., Lehrbuch der technischen Physik. *R.* XLV. 637.
Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie. *R.* XLIII. 255.
Ludlam, E. B., Landsbergerscher Apparat. *R.* XLV. 126.
Lüpke, R., Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. *R.* XLIII. 255.
Lüppo-Cramer, Photographische Bibliothek Nr. 10: Die Trockenplatte. *R.* XLIV. 254.
Luther, R., u. F. J. Brislee, Unangreifbare Anoden. XLV. 216.
— u. J. K. H. Inglis, Ozon als Oxydationsmittel. XLIII. 203.
Lyle, T. R., u. R. Hosking, Leitfähigkeit und die Fluidität von Chlornatriumlösungen. *R.* XLV. 251.

Mabery, Ch. F., u. Lee Shepherd, Methode zur Bestimmung der Brechungsindizes von festen Kohlenwasserstoffen. *R.* XLV. 715.
— u. A. H. Goldstein, Spezifische Wärmen. — Verdampfungswärmen der Paraffine und der Methylenkohlenwasserstoffe. *R.* XLIII. 118.
Madsen, Th., siehe Sv. Arrhenius.
Magnanini, G., Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und schwerlöslichen Salzen. *R.* XLIV. 636.
Mailhe, A., Einwirkung des Kupferhydroxyds auf Lösungen der Metallsalze. *R.* XLV. 708.
— Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Lösungen von Metallsalzen. *R.* XLV. 706.
Maldès, siehe G. Massol.
Marcacci, A., Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser. *R.* XLIV. 754.
Marie, C., u. R. Marquis, Zustand des Natriumsulfats in Lösung. XLV. 566.
Marino, L., siehe A. Piccini.
Mark, K. L., siehe Th. W. Richards.
Marquis, R., siehe C. Marie.
Massol, G., Thermochemischer Wert der monosubstituierten Benzoesäuren. *R.* XLV. 701.
— u. Maldès, Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat mit Natriumsulfat. *R.* XLV 710.
Matignon, C., Neodymchlorid. *R.* XLV. 709.
Mazzucchelli, A., Eigenartige Chromichloridkette. — (Elektrochemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen.) *R.* XLIV. 756.
Mc Clung, R. K., u. D. Mc. Intosh, Absorption der Röntgenstrahlen durch wässrige Lösungen. *R.* XLV. 249.

McCrae, J., Di-sec-Oktyltartrat und Di-sec-Oktyldibenzoyltartrat. *R.* XLV. 126.
McIntosh, D., siehe R. K. Mc Clung.
McLauchlan, Berichtigungen. XLV. 384.
— W. H., Löslichkeitsbeeinflussung von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom. XLIV. 600.
McLennan, J. C., Eine durch die Kathodenstrahlen erteilte Art Radioaktivität. *R.* XLIII. 121.
Melikow, P., u. B. Klimenko, Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Praseodymbioxyd. *R.* XLIII. 381.
— — Superoxyd und Dioxyd des Praseodyms. *R.* XLIII. 381.
Mellor, J. W., Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. V. Einwirkung von Licht auf Chlorgas. *R.* XLV. 128.
— Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. *R.* XLV. 249.
— u. E. J. Russell, Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff. *R.* XLV. 128.
Melville, J., Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen. *R.* XLIV. 757.
Mensel, W., Acetphenylglycin-*o*-karbonsäure. *R.* XLV. 380.
Mercator, G., Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder. *R.* XLV. 723.
Meusser, A., Löslichkeit der Metallchlorate. *R.* XLV. 635.
Meyer, M. W., Die Naturkräfte. *R.* XLIII. 255; *R.* XLV. 639.
— S., Magnetisierungszahlen seltener Erden. *R.* XLIII. 754.
— Magnetische Suszeptibilität und Atomvolumen. *R.* XLIII 754.
Meyerhoffer, W., siehe G. Bruni.
Middelberg, W., Gleichgewichte im System: Bernsteinsäurenitril—Silbernitrat—Wasser. XLIII. 305.
Miethe, A., Grundzüge der Photographie. *R.* XLIV. 255.
Milesi, A., siehe L. Francesconi.
Mills, J. E., Molekulare Anziehung. *R.* XLIV. 114.
Miolati, A., u. G. Gialdini, Iridium und seine Verbindungen. *R.* XLIV. 504.
Modzelewski, J. v., siehe J. v. Kowalski.
Mohr, E. C. J., Gleichgewicht im System Wasser-Chlorammonium-Ferrichlorid. *R.* XLV. 120.
Moissan, H., Darstellung und Eigenschaften des metallischen Niobiums. *R.* XLV. 706.
— u. P. Lebeau, Darstellung und die Eigenschaften des Sulfammoniums. *R.* XLIV. 119.
— — Sulfurylfluorid. *R.* XLIV. 117.
Morse, H. W., u. G. W. Pierce, Diffusion und Übersättigung in Gelatine. XLV. 589.
Mügge, O., Kristallographische Untersuchungen über die Umlagerung und die Struktur einiger mimetischer Kristalle. *R.* XLIII. 751.
Müller, E., Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom durch Elektrolyse. *R.* XLIII. 634.
— W., Dichtemaximum der wässrigen Lösungen einiger organischer Körper. XLIII. 109.
— Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure. *R.* XLV. 635.
— J. J. G., siehe C. Christiansen.

Natanson, L., Deformation einer plastisch-viskösen Scheibe. XLIII. 185.
— Dissipationsfunktion einer zähen Flüssigkeit. XLIII. 179.
Neilson, H., u. M. Fischer, siehe J. Loeb.
Nernst, W., Beweis der Gibbsschen Phasenregel. XLIII. 113.
Neumeister, R., Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen. *R.* XLIV. 384.
Neville, A., siehe W. J. Pope.
Nicoll, Fr., siehe J. C. Cain.
Nissenson, H., Monographien über angewandte Elektrochemie IV: Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien. XLIII. 255.
Nordmann, Ch., Durchlässigkeit leitender Flüssigkeiten für Hertzsche Wellen. *R.* XLV. 712.
Noyes, A. A., u. G. V. Sammet, Äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions. XLIII. 49.
— — Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissociierter Substanzen. XLIII. 513.

Oddo, G., Ebullioskopie der flüchtigen Stoffe. *R.* XLIV. 503.
Öholm, L. W., Elektrolyters Hydrodiffusion. *R.* XLV. 700.
Oker-Blom, M., Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. *R.* XLV. 382.
Olsen, J., Experimentelle Untersuchung über die Existenz freier Ionen. *R.* XLV. 717.
Orlow, N., Bildung von blauem (oder grünem) Schwefel von Wöhler. *R.* XLIII. 379.

Orlow, N., Bildung der grünen Modifikation des Schwefels. *R.* XLIII. 380.
Osann, A., Beiträge zur chemischen Petrographie. *R.* XLV. 511.
Oettingen, A. J. v., J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch. *R.* XLV. 638.
Oeuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac. Tome II. *R.* XLIII. 256.
Overton, E., Beiträge zur allgemeinen Muskel- und Nervenphysiologie. *R.* XLV. 505.

Padoa, M., siehe G. Bruni.
Palmaer, W., siehe T. Ericson-Aurén.
Pappadà, N., Existenz der kolloidalen Wolframsäure. *R.* XLIV. 506.
Partheil, A., Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie. *R.* XLIV. 384.
Patterson, T. S., Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. — Einfluss von Benzol, Toluol, *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol und Mesitylen auf die Drehung des Äthyltartrats. — Einfluss von Naphtalin auf die Drehung des Äthyltartrats. *R.* XLV. 125.
Pavlicek, F., siehe B. Brauner.
Péchard, E., Reduktion von Molybdoschwefelsäure durch Alkohol. *R.* XLIV. 121.
Petabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar. *R.* XLV. 701.
— Experimentelle Bestätigung eines Gesetzes der chemischen Mechanik. *R.* XLV. 705.
Pellini, G., Brechungsvermögen der Hydroderivate von cyklischen Ketten. *R.* XLIV. 381.
— u. D. Loi, Brechungsvermögen heterocyklischer Verbindungen. *R.* XLIV. 507.
Perrin, J., Traité de Chimie Physique *R.* XLIV. 126.
Perrot, L., siehe Ph. A. Guye.
Pettenkofer, M. von, Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegallerie durch das Regenerationsverfahren. *R.* XLIV. 384.
Pfannhauser, W., Monographien über angewandte Elektrochemie V: Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. XLIII. 255.
Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. II, 1. *R.* XLIV. 122.
Piaggesi, G., Magnetisierung der Flüssigkeiten. *R.* XLIV. 509.
Piccini, A., u. V. Fortini, Thalliumsesquioxydalaune. *R.* XLIV. 639.
— u. L. Marino, Vanadinverbindungen von der Form $VX_3$. *R.* XLIV. 639.
Pick, W., Elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze. *R.* XLV. 505.
Pierce, G. W., siehe H. W. Morse.
Piesen, R., siehe R. Wegscheider.
Pissarjewsky, L., Übervanadinsäure. XLIII. 173.
— Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung. XLIII. 160.
Plotnikow, J., Bestimmung der Avidität des Phenols auf thermochemischem Wege. *R.* XLIII. 379.
— Vereinigung von Bromaluminium mit Brom und Schwefelkohlenstoff. *R.* XLIII. 379.
Pochettino, A., Einfluss niedriger Temperaturen auf die Änderungen des elektrischen Widerstandes des Seleniums durch Belichtung. *R.* XLIV. 635.
— Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit. *R.* XLIV. 635.
— u. A. Sella, Elektrische Leitfähigkeit, welche die aus einem Wasserstrahlgebläse herausströmende Luft besitzt. *R.* XLIV. 754.
Ponsot, A., Dampfdrucke der Lösungen. *R.* XLV. 712.
— Spezifische Wärme eines im chemischen Gleichgewichte befindlichen Gasgemisches. *R.* XLIV. 122.
Pope, W. J., u. A. Neville, Asymmetrische optisch-aktive Seleniumverbindungen. — Hexavalenz von Selenium und Schwefel. *R.* XLV. 255.
Posner, Th., Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie. *R.* XLV. 727.
Prentice, D., siehe G. G. Henderson.
Preuner, G., Isotherme der Schwefeldissociation bei 448°. XLIV. 733.

Rabe, W. O., Löslichkeit analoger Salze. *R.* XLIV. 634.
Ramsay, W., Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente. *R.* XLV. 726.
— Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen. XLIV. 74.
— u. B. D. Steele, Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen. XLIV. 348.

Rengade, E., siehe C. Chabrié.
Reychler, A., Physikalisch-chemische Theorien. Bearbeitet von B. Kühn. *R.* XLV. 511.
Reynaud, G., siehe A. Hébert.
Rhorer, L., Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege. *R.* XLV. 382.
Richards, Th. W., Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. XLIV. 563.
— u. K. L. Mark, Apparat zur Messung der Gasausdehnung durch Temperaturerhöhung unter konstantem Druck. XLIII. 475.
— u. R. Cl. Wells, Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats bezogen auf die internationale Skala. XLIII. 465.
Richardson, O. W., siehe H. O. Jones.
Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. *R.* XLIV. 511.
— V. von, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. *R.* XLIV. 253.
Riecke, E., Ist die metallische Leitung verbunden mit einem Transport von Metallionen? *R.* XLIII. 757.
Riesenfeld, E. H., Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. *R.* XLV. 255.
— H., Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak. XLV. 461.
Righi, A., u. B. Dessau, Telegraphie ohne Draht. *R.* XLIV. 251.
Rimbach, E., u. Ph. Schneider, Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen der Chinasäure. XLIV. 467.
Robertson, P. W., Atomige und molekulare Schmelzwärme. *R.* XLV. 127.
Robson, W. G., siehe J. P. Kuenen.
Roloff, M., Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? *R.* XLIV. 251.
Rosenheim, A., u. R. Cohn, Metalldoppelrhodanide und die Eisenrhodanreaktion. *R.* XLIII. 505.
— u. S. Steinhäuser, Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren. *R.* XLIII. 381.
Rosenthal, J., Wärmeproduktion der Tiere. *R.* XLV. 507.
Rossi, C., Gesättigte Lösungen analoger Salze. *R.* XLIV. 634.
— G. C. De, u. A. Sella, Elektrisches Verhalten der Flammen in einem elektrostatischen Wechselfeld. *R.* XLIV. 638.
Roth, W. A., Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentriertern wässrigen Lösungen. XLIII. 539.
Rothé, E., Elektromotorische Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen. *R.* XLV. 705.
Rudolph, H., Luftelektrizität und Sonnenstrahlung. *R.* XLV. 724.
Rudorf, G., Leitfähigkeiten und innere Reibungen von Lösungen. XLIII. 257.
Ruer, R., Elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen. XLIV. 81.
Ruhmer, R., Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik. *R.* XLIII. 254.
Runge, C., siehe A. König.
Russ, F., Nioboxalsäure. *R.* XLV. 635.
— R., Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen. XLIV. 641.
Russell, E. J., siehe J. W. Mellor.
Rutherford u. Soddy, Berichtigung zur Abhandlung. XLIII. 759.

Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Darstellungsmethode des Anilins und analoger Basen. *R.* XLV. 711.
Sabbatani, L., Biologische Rolle des Calciums. — Gegenseitige Einwirkung zwischen dreibasischem Natriumcitrat und Calciumion. — Calcium in der Blutgerinnung. *R.* XLIV. 509.
Sacher, J. F., Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid. *R.* XLIII. 506.
Sackur, O., Physikalische Chemie der Schwefelsäure. *R.* XLV. 383.
Salcher, P., Wasserspiegelbilder. *R.* XLV. 723.
Sammet, G. V. siehe A. A. Noyes.
Saposchnikow, A., Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure mittels Stickoxyds. *R.* XLIII. 380.
Saurel, P., Fundamentalgleichungen des mehrfachen Punktes. *R.* XLIV. 115.
— Dreifacher Punkt. *R.* XLIV. 115.
— Indifferente Punkte. *R.* XLIV. 115.
— Kritischer Zustand eines binären Systems. *R.* XLIV. 116.
— — — eines einkomponenten Systems. *R.* XLIV. 116.
— Stabilität des Gleichgewichtes von univarianten Systemen. *R.* XLIV. 115.
— Theorem von Tammann. *R.* XLIV. 115.
— Verschiebung des Gleichgewichtes. *R.* XLIV. 115.
Schaum, K., Beobachtungen an polymorphen Stoffen. *R.* XLV. 382.
— Bromsilbernegative. *R.* XLV. 380.
— Formeln für Oxydationselektroden und Oxydationsketten. *R.* XLV. 382.
Scheye, A., Erwiderung auf die „Antwort" des Herrn Helm. XLV. 627.

Scheye, A., Intensitätsgesetz der Energetik. XLIV. 495.
Schiller, N., Physikalischer Zustand einer Lösung. *R.* XLIV. 757.
Schmidt, J., Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit. *R.* XLV. 631.
Schmitz, K.. siehe J. Tafel.
Schneider, Ph., siehe E. Rimbach.
Schönrock, O., Einfluss der Temperatur auf die spezifische Drehung des Zuckers. *R.* XLV. 119.
Schreinemakers, F. A. H., Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische. XLIII. 671.
— Gleichgewichte im System: Bernsteinsäurenitril—Silbernitrat—Wasser. XLIII. 305.
— siehe W. Middelberg.
Schroeder, P. v., Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. XLV. 75.
Schükarew, A., Zustand gasförmig-flüssig. XLIV. 548.
Schultze, H., Innere Reibung von Argon und ihre Änderung mit der Temperatur. *R.* XLIII. 755.
Schwalbe, C., Benzoltabellen. *R.* XLV. 720.
Schweitzer, A., Reduktionskurven zur Gauss-Poggendorffschen Spiegelablesung. *R.* XLIII. 254.
Scobai, J., Zersetzung des Kaliumchlorats, Natriumchlorats und des Natriumperchlorats. XLIV. 319.
Sella, A., Induzierte Radioaktivität. *R.* XLIV. 637.
— siehe A. Pochettino.
— siehe G. C. De Rossi.
Senderens, J. B., siehe P. Sabatier.
Senter, G., Wasserstoffsuperoxyd-zersetzendes Enzym des Blutes. I. XLIV. 257.
— u. A. Jaquerod, siehe M. W. Travers.
Shearer, J. S., Verdampfungswärme der Luft. *R.* XLV. 716.
Shelton, H. S., Molekularzustand des Borax in Lösung. XLIII. 494.
Shepherd, E. S., Elektrolytische Darstellung von Natriumamalgam. *R.* XLV. 715.
— Elektromotorische Kraft der Legierungen von Zinn, Blei und Wismut. *R.* XLV. 715.
— Legierungen von Zinn, Blei und Wismut. *R.* XLIII. 759.
—, Lee, siehe Ch. F. Mabery.
Sherrill, M. S., Komplexbildung und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide. XLIII. 705.
Siegrist, J., Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure. *R.* XLIII. 502.
Siertsema, L. H., Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in Wasser. *R.* XLV. 118.
— Einfluss des Druckes auf die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Rohrzuckerlösungen. *R.* XLV. 120.
Silber, P., siehe G. Ciamician.
Skraup, Zd. H., Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen. *R.* XLIII. 636.
— Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure. *R.* XLIII. 637.
Slator, A., Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol. XLV. 513.
Smith, S. W. J., Transportables Kapillarelektrometer. *R.* XLV. 253.
Smithells, A., Spektren der Kohlenstoffverbindungen. *R.* XLIII. 119.
Smits, A., Seifenlösungen. XLV. 608.
— u. L. K. Wolff, Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds. XLV. 199.
Snyder, C., New Conceptions in Science. *R.* XLV. 724.
Soddy, F., Radioaktivität des Urans. *R.* XLV. 122.
Sodeau, W. H., Zersetzung von Chloraten. — Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden. — Theorie der Perchloratbildung. *R.* XLV. 125.
Sommerfeldt, E., Natürliche Ätzfiguren am Baryt. *R.* XLIII. 751.
Speyers, C. L., Löslichkeit einiger Kohlenstoffverbindungen und die spezifischen Dichten ihrer Lösungen. *R.* XLV. 717.
Spiegel, L., Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. *R.* XLV. 725.
Sprankling, C. H. G., siehe A. W. Gilbody.
Sproesser, L., Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden. *R.* XLV. 118.
Stark, J., Die Elektrizität in Gasen. *R.* XLIV. 123.
Steele, B. D., Methode zur Messung der Kompressibilität von Dämpfen. *R.* XLV. 125.
— siehe W. Ramsay.
Steger, A., Mischkristalle von Quecksilberjodid und Silberjodid. XLIII. 595.
Steinhäuser, S., siehe A Rosenheim.
Steinwehr, H. von, Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten. *R.* XLV. 379.
Sterba, J., Darstellung des reinen Ceroxyds. *R.* XLV. 707.

Sterba, J., Kristallisation des Ceroxyds. *R.* XLV. 711.
Stortenbeker, W., Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. XLIII. 629.
Straneo, P., Bestimmung der elektrolytischen Diffusion, der Überführungszahlen und der Beweglichkeit der Ionen. *R.* XLIV. 640.
Strömholm, D., Molekularverbindung von Jod. XLIV. 721.
— Quecksilberchlorid und Wasser. XLIV. 63.
Subow, Verbrennungswärmen cyklischer Verbindungen. *R.* XLIII. 381.
Suchy, B., Pyrochemische Daniellketten. *R.* XLIII. 503.
Syres, H. W., siehe E. C. C. Baly.

Tafel J., Elektrolytische Reduktion der Salpetersäure. *R.* XLV. 506.
— u. K. Schmitz, Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden. *R.* XLV. 384.
Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen. *R.* XLV. 637.
Tarbouriech, J., siehe A. Astruc.
Tarible. Einwirkung von Borbromid auf die Jodverbindungen des Phosphors und die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons. *R.* XLIV. 116.
Thiel, A., Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren. XLIII. 641.
Thiesen, M., Angebliche Anomalie des Sauerstoffs bei geringem Drucke. *R.* XLIII. 755.
Thomsen, J., F. W. Clarkes „neues thermochemisches Gesetz". XLIII. 487.
Titoff, A., Negative Katalyse im homogenen System. XLV. 641.
Tolloczko, St., Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln. *R.* XLIV. 759.
Travers, M. W., u. A. Jaquerod, Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff. XLV. 435.
— — Temperaturmessung. — Druckkoeffizienten von Wasserstoff und Helium. XLV. 385.
— G. Senter u. A. Jaquerod, Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff. XLV. 416.
Trevor, J. E., Ableitung der Phasenregel. *R.* XLIII. 759.
Trowbridge, J., Spektren der Gase bei hohen Temperaturen. *R.* XLIV. 114.
Tschermak, A., Spektrometrische Verwendung von Helium. *R.* XLV. 383.
Ulpiani, C., u. O. Gasparini, Elektrosynthese in der Gruppe der Nitroderivate. *R.* XLIV. 507.
Unruh, M. v., Über gelbes Arsen. *R.* XLV. 507.
Urbain, G. u. E., Reindarstellung von Yttrium, Ytterbium und Neo-Erbium. *R.* XLIII. 378.
—, V., Verschwinden des Methans aus der Atmosphäre. *R.* XLIV. 117.

Vaillant, G., Farbe der Ionen. *R.* XLV. 713.
Varali-Thevenet, A., Lösungswärme. *R.* XLIV. 509.
Vater, H., Ktipeït und Conchit. *R.* XLIII. 748.
Vaubel, W., Lehrbuch der theoretischen Chemie. *R.* XLIII. 127.
— Molekulargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. *R.* XLV. 630.
Vicentini, G., Anomalie der Oberflächenspannung des Wassers in der Nähe von 4°. *R.* XLIV. 636.
Vincent, J. H., Dichte und der Koeffizient der kubischen Ausdehnung des Eises. *R.* XLV. 716.
Viola, C., Begründung der Kristallsymmetrien. *R.* XLIII. 638.
— Glaukisieren verschiedener Feldspäte. *R.* XLIII. 746.
Voigt, W., Pyro- und Piëzomagnetismus der Kristalle. *R.* XLIII. 750.
— Thermodynamik. *R.* XLIV. 383.
Volhards, F., Quantitative Bestimmung der Fermentsekretion im Magen. *R.* XLV. 631.
Vollée, C., Einwirkung von Säuren auf die Erdalkalikarbonate in Gegenwart von Alkohol. *R.* XLIV. 121.

Waals, J. D. van der, Einfluss des Molekularzustandes vom Lösungsmittel auf die durch gelöste Salze hervorgebrachte Depression. *R.* XLV. 119.
Waentig, P., Druckwirkung auf phosphoreszierende Sulfide. XLIV. 499.
Wagner, J., Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren. *R.* XLIII. 504.
Wald, E., Étude critique sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie. *R.* XLIII. 757.
Walden, P., Abnorme Elektrolyte. XLIII. 385.
Walker, J., Elementare anorganische Chemie. *R.* XLV. 728.
Warburg, E., Spontane Desozonisierung *R.* XLIII. 756.

Wedekind, E., Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs. XLV. 235.
Wegscheider, R., Begriff der unabhängigen Bestandteile. XLIII. 89. 376.
— Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. Byk. XLV. 697.
— Einfluss der Konstitution auf die Affinitätskonstanten. *R.* XLV. 509. 758.
— Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie. *R.* XLIII. 635.
— Kenntnis der Phasenregel. XLIII. 93.
— Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren. *R.* XLV. 508.
— Polymorphie. *R.* XLV. 629.
— Unabhängige Bestandteile. XLV. 496.
— Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. V.: Konstitution einiger Estersäuren. *R.* XLV. 632.
— VI.: Veresterung der Hemipin-, Oxyterephtal- und Papaverinsäure. *R.* XLV. 633.
— VIII.: Veresterung der Nitroterephtalsäure II. *R.* XLV. 634.
— u. J. Kaufler, Allotropie des Phosphors. *R.* XLIII. 635.
— u. R. Piesen, VII: Veresterung der ψ-Oxyphtalsäure. *R.* XLV. 633.
Weigert, F., E. F. Armstrong, W. Hinrichsen u. G. Just siehe J. H. van 't Hoff.
Weightmann, A. F., Reduktion unlöslicher Kathoden. *R.* XLV. 715.
Weinberg, B., L'enseignement pratique de la physique dans 206 laboratoires de l'Europe, de l'Amerique et de l'Australie. *R.* XLIII. 254.
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. *R.* XLIV. 255.
Wells, R. Cl., siehe Th. W. Richards.
West, C. A., Phosphortetroxyd. *R.* XLV. 124.
Weyberg, Z., Beobachtungen über das Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkristalle. *R.* XLIII. 749.
— Relative Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen. *R.* XLIII. 748.
Whetham, W. C. D., A treatise of the theory of solution, including the phemena of electrolysis. *R.* XLIII. 253.
Wiesner, J., Rohstoffe des Pflanzenreichs. *R.* XLIII. 126.
Wilcox, G. M., Optisches Drehungsvermögen des in Aminen gelösten Rohrzuckers. *R.* XLIII. 758.
Winkelmann, A., Handbuch der Physik. *R.* XLIV. 254.
Winteler, F., Aluminiumindustrie. *R.* XLV. 723.
Winther, Chr., Rotationsdispersion in Lösungen. XLV. 331.
Wogrinz, A., Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren. XLIV. 571.
Wolff, L. K., siehe A. Smits.
Wolfrum, A., Grundzüge der chemischen Didaktik. *R.* XLV. 721.
— Chemisches Praktikum. *R.* XLV. 721.
Wulff, G., Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen. *R.* XLIII. 746.
— Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle. *R.* XLIII. 749.

Young, S., Darstellung von absolutem Alkohol aus starkem Spiritus. *R.* XLIII. 122.
— Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den normalen Druck. *R.* XLIII. 124.
— u. E. C. Fortey, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit Benzol und mit Benzol und Wasser. *R.* XLIII. 123.
— — Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit Wasser. *R.* XLIII. 122.

Zakrzewski, C., Durch Bewegung einer Flüssigkeit in einem versilberten Glasrohr hervorgerufene elektromotorische Kraft. *R.* XLIV. 759.
Zeeman, P., Brechungsindex von Platin bei Rotglut. *R.* XLV. 119.
Zietkowsky, T., Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Mosotti-Clausiussche Konstante. *R.* XLIII. 756.
Zirngiebl, H., Beziehungen zwischen Kristall und Molekül. *R.* XLIII. 749.

# Sach-Register zu Band XLIII, XLIV und XLV.


Ableitung der Phasenregel XLIII. 759.
Abnorme Elektrolyte XLIII. 385.
Abriss der allgemeinen oder physikalischen Chemie XLIV. 125.
Absorption. 7. Abhandlung XLIII. 508.
— der Röntgenstrahlen durch wässrige Lösungen XLV. 249.
—, spezifische, der X-Strahlen durch Metallsalze XLIV. 118.
Absorptionsspektren des Phloroglucinols XLV. 124.
Acetaldehyd, physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen dess. XLIII. 129.
Acetoxim, Bildung dess. XLIV. 636.
Acetphenylglycin-*o*-karbonsäure XLV. 380.
Acetylen, elektrochemisches Verhalten dess. XLV. 256.
Affinität der roten Blutkörperchen gegen Säuren und Basen XLV. 711.
Affinitätsgrössen halogenierter Oxybenzoesäuren XLIV. 508.
Affinitätskonstanten, Einfluss der Konstitution auf dies. XLV. 509.
Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs XLV. 235.
Akkumulatoren, Herstellung ders. XLV. 724.
Aldehyde und Ketone, Verhalten ders. gegen Teslaströme XLIII. 634.
Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden XLV. 118.
— Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei ders. XLV. 630.
Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren XLV. 255.
Alkohol aus starkem Spiritus, Darstellung dess. XLIII. 122.
Alkohole mit Benzol, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen XLIII. 123.
— — Wasser, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen XLIII. 122.
Allotrope Zustände des Silbers XLIV. 116.
Allotropie des Phosphors XLIII. 635.
— — Tellurs XLIII. 381.
Aluminium, Legierungen dess. mit Molybdän XLV. 710.
— und Magnesium, reduzierende Eigenschaften ders. XLV. 702.
— — — Legierungen ders. XLV. 705.
Aluminium und Molybdän, Verbindungen ders. XLV. 705.
— — Wolfram, Verbindungen ders. XLV. 703.
Aluminiumchlorid, Verbindungen von gasförmigem Ammoniak mit dems. XLIII. 378.
Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen, thermische Studien ders. XLIV. 120.
Aluminiumdarstellung XLV. 505.
Aluminiumindustrie XLV. 723.
Ammoniak, Lösungsvermögen von Salzlösungen für dass. XLV. 461.
— Einwirkung dess. auf Benzylchlorid XLV. 715.
— aus wässriger Lösung, Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension dess. XLIII. 499.
— Einwirkung des gasförmigen auf substituierten Ammoniumchloride XLV. 708.
— Verbindung von gasförmigem mit Aluminiumchlorid XLIII. 378.
Ammoniaklösungen, physikalisch-chemische Studien an wässrigen XLIII. 507.
Ammoniumnitrit, Zersetzungsgeschwindigkeit dess. II. XLV. 571.
Ammoniumthiosulfat, Doppelverbindungen dess. mit Silber- und Kupferhalogenüren XLIII. 381.
Amylose und amyloseartige Körper, Untersuchungen über dies. XLV. 640.
Analyse, synthetische, im ternären System XLIV. 115.
— Anleitung zur qualitativen chemischen XLV. 725.
Anhydrit und Gips XLV. 257.
Anilin und analoge Basen, Darstellung ders. XLV. 711.
Anilinfarben und Eiweisskörper, Umsetzungen zwischen dens. XLV. 384.
Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen XLIII. 384.
Annuaire pour l'an 1903, publié par le bureau des longitudes XLIII. 250.
Anoden, unangreifbare XLV. 216.
Anodenkohlen, Einfluss ders. auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse XLV. 630.

Anomalie, angebliche, des Sauerstoffs bei geringem Drucke XLIII. 755.
Anthracen, Mannitol und Pikrinsäure, Löslichkeit ders. XLV. 126.
Antimonquecksilberjodidverbindung XLV. 703.
Antitoxische Wirkung XLV. 381.
Antoxydation und ihr Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente XLV. 632.
Antwort auf die Abhandlung: Intensitätsgesetz der Energetik XLIV. 495.
Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine XLIV. 7.
Anziehung, molekulare XLIV. 114.
Apparat, Landsbergerscher XLV. 126.
— zur Messung der Gasausdehnung durch Temperaturerhöhung unter konstantem Druck XLIII. 475.
Aragonit, Verhältnis von Conchit zu dems. XLIII. 749.
Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien XLIII. 253; XLIV. 510.
Argon, innere Reibung dess. und ihre Änderung mit der Temperatur XLIII. 755.
— Kohlenoxyd, flüssiger Sauerstoff und Stickstoff, Dichte ders. XLV. 123.
Arsen, über gelbes XLV. 507.
Arsensäure, Acidimetrie ders. XLV. 707.
Association in Benzollösung, Einfluss der Temperatur auf dies. XLIII. 121.
Äthan und Kohlendioxyd, Dampfdrucke ders. XLV. 249.
— und Kohlendioxyd, thermische Eigenschaften ders. XLV. 250.
Ätherchloroformgemische, Dampfspannungen ders. XLV. 119.
Äthyltartrat, Einfluss von Benzol, Toluol, *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol und Mesitylen auf die Drehung dess. XLV. 125.
— — — Naphtalin auf die Drehung dess. XLV. 125.
Atombewegung XLV. 725.
Atomgewicht des Lanthans XLV. 127.
— — Urans XLIV. 120.
Atomige und molekulare Schmelzwärme XLV. 127.
Atomvolumen und magnetische Suszeptibilität XLIII. 754.
Ätzfiguren, natürliche, am Baryt XLIII. 751.
Auflösung von Metallen XLV. 182.
— — festen Metallen in Quecksilber oder allgemeiner in andern geschmolzenen Metallen XLIV. 116.
— und Wachstum der Kristallflächen, Geschwindigkeit ders. XLIII. 746.
Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum und die kinetische Gastheorie XLIII. 758.
— des Eises, Dichte und Koeffizient der kubischen XLV. 716.
Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte XLIV. 129.
Ausführliches Handbuch der Photographie. 9. Heft: Die Grundlage der Photographie mit Gelatineemulsionen. 10. Heft: Die Praxis der Photographie mit Gelatineemulsionen XLIII. 639.
Ausnahmen von der Phasenregel XLV. 465.
Avidität des Phenols, Bestimmung ders. auf thermochemischem Wege XLIII. 379.

Basis der Atomgewichte XLIII. 382.
Becquerelstrahlen, bakterienschädigende Wirkung ders. XLV. 383.
Begriff der unabhängigen Bestandteile XLIII. 89. 741.
Begründung der Kristallsymmetrien XLIII. 638.
Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. VII. XLIV. 161.
Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. Byk XLV. 697.
Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische XLIII. 671.
Benzoesäuren, thermochemischer Wert der monosubstituierten XLV. 701.
Benzol, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit dems. XLIII. 123.
— Dynamik der Einwirkung von Chlor auf dass. XLV. 514.
— Wert der molekularen Siedepunktserhöhung für dass. bei verschiedenen Temperaturen XLIII. 121.
— und Wasser, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit dens. XLIII. 123.
Benzoltabellen XLV. 720.
Benzylchlorid, Einwirkung von Ammoniak auf dass. XLV. 715.
Beobachtungen über Kiesel- und Kalknadeln von Spongien XLIII. 752.
Berichtigung zur Abhandlung Hollmann XLIII. 640.
— — — G. A. Hulett XLV. 640.
— — — MacLauchlan XLIV. 384.
— — — Rutherford-Soddy XLIII. 759.
— zum Autoren-Register für Band XLII XLIV. 760.
Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes XLIII. 758.
Beständigkeit einiger Schwefelmodifikationen XLIII. 751.

Bestandteile, unabhängige XLIII. 89. 376. 741; XLV. 496.
Bestätigung, experimentelle, eines Gesetzes der chemischen Mechanik XLV. 705.
Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen im homogenen elektrischen Feld XLIII. 750.
— des Jods neben Chlor und Brom durch Elektrolyse XLIII. 634.
— der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen XLIII. 752.
Betrachtungen über das Wesen der Lebenserscheinungen XLIV. 384.
Beweglichkeit der Ionen XLIV. 640.
— — einzelnen Ionen in Wasser, Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen, insbesondere auf die B. XLIII. 510.
Bewegung einer Flüssigkeit, durch welche in einem versilberten Glasrohr eine elektromotorische Kraft hervorgerufen wird XLIV. 759.
Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen XLIII. 369.
Beziehungen zwischen Kristall und Molekül XLIII. 749.
Bildung des natürlichen Anhydrits XLIII. 512.
— — Natriumbikarbonats XLV. 629.
— organischer Verbindungen XLIII. 377.
— elektrochemische, eisensaurer Alkalisalze XLV. 505.
Bindemittel, Einfluss dess. auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen XLV. 508.
Biographisch-literarisches Handwörterbuch von J. C. Poggendorff XLV. 638.
Blei- und Kupferperjodate XLIV. 503.
— — Quecksilberelektroden, Reduktionswirkung ders. XLV. 384.
Blut, Wasserstoffsuperoxyd-zersetzendes Enzym dess. I. XLIV. 257.
Butkörperchen, Affinität der roten, gegen Säuren und Basen XLV. 711.
— Widerstand der roten XLV. 121.
Borax, Molekularzustand dess. in Lösung XLIII. 494.
Borbromid, Einwirkung dess. auf die Jodverbindungen des Phosphors und die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons XLIV. 116.
Brechungsexponenten der Gemische zweier Flüssigkeiten XLV. 706.
Brechungsindex von Platin bei Rotglut XLV. 119.
Brechungsindizes von festen Kohlenwasserstoffen, Methode zur Bestimmung ders. XLV. 715.
Brechungsvermögen heterocyklischer Verbindungen XLIV. 507.
— der Hydroderivate von cyklischen Ketten XLIV. 381.
Brom, Einwirkung dess. auf das Durol, Penta- und Hexamethylbenzol XLV. 506.
— Jod und Schwefelwasserstoff, Löslichkeitsbeeinflussung ders. XLIV. 600.
Bromaluminium, Vereinigung dess. mit Brom- und Schwefelkohlenstoff XLIII. 379.
Bromsilbernegative XLV. 380.
Byk, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn A. B. XLV. 697.

Calcium, biologische Rolle dess. XLIV. 509.
— in der Blutgerinnung XLIV. 509.
Calciumion und Natriumcitrat, gegenseitige Einwirkung zwischen dreibasischem XLIV. 509.
Cäsium, Kenntnis dess. XLV. 711.
— einige Verbindungen dess. XLIV. 121.
Ceroxyd, Darstellung des reinen XLV. 707.
— Kristallisation dess. XLV. 711.
Chemie der Kohlenstoffverbindungen 10. Aufl. XLIV. 253.
— elementare, anorganische XLV. 728.
— des Thoriums XLIV. 384.
—, Abriss der allgemeinen oder physikalischen XLIV. 125.
—, ausgewählte Methoden der analytischen XLV. 510.
—, kurzgefasstes Lehrbuch ders. Anorg. Teil. 2. Abtlg.: Metalle. XLIV. 384.
— Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen XLV. 727.
—, Lehrbuch der theoretischen XLIII. 127.
Chemikalien, Preisbewegung ders. seit dem Jahre 1861 XLIV. 382.
Chemische Kenntnisse vor tausend Jahren XLV. 631.
— Kosmographie XLIV. 127.
— Laboratorien. Arbeitsmethoden für organisch- XLIV. 510.
— Lichtwirkungen. 4. Mitteilung XLIV. 504.
— Reaktion, anfänglicher Verlauf ders. XLIV. 116.
Chemisches Praktikum XLV. 721; XLV. 729.
Chemistry, a text-book of organic XLIV. 255.
Chimica, storia della. I. Amedeo Avogadro e la teoria; II. Faustino Malaguti e le sue opere XLIV. 512.

Chimie physique, traité de XLIV. 126.
— — journal de XLV. 722.
— — et ses applications XLV. 726.
Chinasäure, Wirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehvermögen ders. XLIV. 467.
Chlor, Dynamik der Einwirkung dess. auf Benzol XLV. 514.
— Darstellung von reinem, und sein Verhalten gegen Wasserstoff XLV. 128.
— und Wasserstoff, Vereinigung ders. XLV. 128. 249.
Chloralhydrat, Molekulargewicht dess. bei der Siedetemperatur XLV. 713.
— und Chloralalkoholat, Dissociation ders. XLV. 380.
Chlorate, Zersetzung ders. XLV. 125.
Chlorcalciumlösungen, Brechungsindizes ders. XLIV. 759.
Chlornatriumlösungen, Leitfähigkeit und Fluidität ders. XLV. 251.
Chloroformgemische, Dampfspannungen von Äther- XLV. 119.
Chlorsilber, farbenempfindliches XLV. 613.
— Einwirkung von Sonnenstrahlen auf dass. XLV. 706.
— Reduktion dess. durch Wasserstoff XLV. 704.
Chromgerbung, Untersuchung über dies. XLIV. 760.
Chromhydroxyd XLV. 506.
Chromichloridkette, eigenartige XLIV. 756.
Chromihalogenverbindungen, alkoholhaltige XLIII. 506.
Cinchonin, Umlagerung dess. durch Schwefelsäure XLIII. 637.
Clarkes „neues thermochemisches Gesetz" XLIII. 487.
Conchit, Verhältnis dess. zu Aragonit XLIII. 749.
— und Ktypeït XLIII. 748.
Cyan, Spektrum dess. XLIII. 120.

Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch, ihr genaues Molekulargewicht zu bestimmen XLIV. 348.
Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff XLV. 435.
Dampfdrucke des Kohlendioxyds und des Äthans XLV. 249.
— der Lösungen XLV. 712.
— von flüssigem Sauerstoff XLV. 416.
Dampfspannungen von Ätherchloroformgemischen XLV. 119.
Dampfstrahl, Wirkung von Ionen auf dens. XLV. 119.
Dampfzusammensetzung, Studien über dies. XLIII. 759.
Daniellketten, pyrochemische XLIII. 503.
Darstellung von Alkohol aus starkem Spiritus XLIII. 122.
Dauernde Änderungen und die Thermodynamik IX. XLIII. 695.
Deformation einer plastisch-viskösen Scheibe XLIII. 185.
Desmotropie und Polymerie beim Trimethyläthylennitrosit XLV. 631.
Desozonisierung, spontane XLIII. 756.
Diaphragmen XLV. 378.
— bei der Elektrolyse von Salzlösungen, Verhalten ders. XLIII. 239.
Diastases, lois générales de l'action des XLIV. 128.
Diazoverbindungen XLIV. 382.
—, Zersetzungsgeschwindigkeit ders. XLV. 252.
Dichte des flüssigen und des festen Magmas XLIII. 752.
— von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd XLV. 123.
— und Koeffizient der kubischen Ausdehnung des Eises XLV. 716.
Dichtemaximum XLIV. 502.
— der wässrigen Lösungen einiger organischer Körper XLIII. 109.
Didaktik, Grundzüge der chemischen XLV. 721.
Dielektrizitätskonstanten von Kristallen im homogenen elektrischen Feld, Bestimmung ders. XLIII. 750.
Diffusion, elektrolytische XLIV. 640.
— und Übersättigung in Gelatine XLV. 589.
Dioxyd und Superoxyd des Praseodyms XLIII. 381.
Diphenylselenidbromid und Diphenyltelluridbromid, kristallographische Untersuchungen über dies. XLIV. 381.
Diphenyltelluridbromid und Diphenylselenidbromid, kristallographische Untersuchungen über dies. XLIV. 381.
Di-sec-Oktyldibenzoyltartrat XLV. 126.
Di-sec-Oktyltartrat XLV. 126.
Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in Wasser. XLV. 118.
—, Rotations-, in Lösungen XLV. 331.
Dissipationsfunktion einer zähen Flüssigkeit XLIII. 179.
Dissociation, Theorie der elektrolytischen XLV. 722.
— und thermische Untersuchung des $Al_2Cl_6.18\,NH_3$ XLIV. 121.
Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons XLV. 126.

Doppelsalze aus Nickel, bezw. Kobaltjodid und Quecksilberjodid XLIII. 379.
— des Quecksilberjodids mit Jodmetallen in ihrer Abhängigkeit von der Wertigkeit der letztern XLIII. 379.
Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren XLIII. 381.
Drehung des Äthyltartrats, Einfluss von Benzol, Toluol, *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol und Mesitylen auf dies. XLV. 125.
— — —, Einfluss von Naphtalin auf dies. XLV. 125.
— optisch-aktiver Verbindungen, Einfluss des Lösungsmittels auf dies. XLV. 125.
—, natürliche, der Polarisationsebene in Rohrzuckerlösungen, Einfluss des Druckes auf dies. XLV. 120.
—, spezifische, der Milchsäure und des Kaliumlaktats, Einfluss gewisser Säureoxyde auf dies. XLIII. 121.
— — des Zuckers, Einfluss der Temperatur auf dies. XLV. 119.
Drehungsvermögen, optisches, des in Aminen gelösten Rohrzuckers XLIII. 758.
— und Stellungsisomerie XLV. 121.
Drehvermögen der Chinasäure, Wirkung anorganischer Verbindungen auf dass. XLIV. 467.
Dreifacher Punkt XLIV. 115.
Druckkoeffizient von Wasserstoff und Helium XLV. 385.
Druckkräfte des Lichtes, Untersuchungen über dies. XLIII. 754.
Durchlässigkeit der Stoffe für X-Strahlen, Gesetze ders. XLIV. 117.
Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol XLV. 514.

Ebullioskopie der flüchtigen Stoffe XLIV. 503.
Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit Benzol XLIII. 123.
— — — — — mit Wasser XLIII. 122.
— — — — — — — mit Benzol und Wasser XLIII. 123.
Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Mosotti-Clausiussche Konstante XLIII. 756.
Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren XLIII. 504.
Eis, Dichte und Koeffizient der kubischen Ausdehnung dess. XLV. 716.
Eisen, Passivität dess. XLIII. 1.
— in Ammoniumnitratlösung, kathodischer Angriff dess. XLV. 505.
Eisenoxyde, Gleichgewichte ders. mit Kohlenoxyd und Kohlensäure XLIII. 354.
Eisenoxyduloxyd, ein neues XLV. 505.
Eisenrhodanreaktion XLIII. 505.
Eisensaure Alkalisalze, elektrochemische Bildung ders. XLV. 505.
Eiweisskörper und Anilinfarben, Umsetzungen zwischen dens. XLV. 384.
Elastizität einiger Kupfernickellegierungen XLIII. 755.
Elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal XLIII. 502.
— Reduktionen und Oxydationen, Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei dens. XLIV. 641.
Elektrischer Widerstand reiner Metalle XLV. 120.
Elektrizität, was ist? XLIV. 124.
— in Gasen XLIV. 123.
Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern, Natur ders. XLIII. 753.
Elektrochemie, Einführung in dies. XLV. 725.
— Monographien über angewandte. IV. Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien. V. Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre XLIII. 255.
— Grundriss der reinen und angewandten XLV. 725.
— Handbuch ders. XLV. 727.
— spezielle XLV. 727.
Elektrochemische Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des Silbers XLIV. 122.
— Studien der Doppelsalze XLIII. 380.
Elektrokapillare Wirkung der undissociierten Moleküle XLV. 710.
Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei XLIII. 505.
Elektrolyte, abnorme XLIII. 385.
Elektrolyters Hydrodiffusion XLV. 700.
Elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen XLIV. 81.
— Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel XLV. 255.
— Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen XLV. 256.
— — der Salpetersäure XLV. 506.
Elektromagnetische Aufbereitung XLV. 727.
Elektrometallurgie und Metallhüttenwesen, Institut für dies. XLV. 728.
Elektrometrischer Weg, Bestimmung der Harnacidität auf dems. XLV. 382.
Elektromotorische Kraft der Legierungen von Zinn, Blei und Wismut XLV. 715.
— Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen XLV. 705.

Elektrosynthese in der Gruppe der Nitroderivate XLIV. 507.
Elettrochimica XLIV. 512.
Emanation, die von radioaktiven Substanzen ausgesandte XLIII. 511.
Energetik, Intensitätsgesetz ders. XLIV. 495.
Enseignement pratique de la physique dans 206 laboratoires de l'Europe, de l'Amérique et de l'Australie XLIII. 254.
Entpolymerisierung einiger anorganischer Chloranhydride XLIV. 503.
Entwickler, Funktion des Sulfits in dems. XLV. 379.
Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine XLV. 75.
Erwiderung auf die Antwort des Herrn Helm XLV. 627.
Estersäuren, Konstitution einiger XLV. 632.
Étude critique sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie XLIII. 757.
Europium XLV. 705.
Existenz von Racemkörpern in Lösung XLIV. 501.
Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissociierter Substanzen XLIII. 513.

Fällungen, Mechanismus der physikalischen XLIV. 756.
Farbe der Ionen XLV. 713.
Farbenveränderungen beim Kobaltchlorid XLV. 124.
Farbstoffe, Methode zur Charakterisierung ders. XLV. 702.
Feldspäte, Glaukisieren verschiedener XLIII. 746.
Fermentsekretion, im Magen quantitative Bestimmung ders. XLV. 631.
Fermentwirkungen, Mechanismus ders. XLIII. 378.
Ferritlösungen XLV. 505.
Ferrosilicium, Bestandteile des käuflichen XLIV. 121.
Feste Lösungen, Untersuchungen über dies. XLIV. 505.
Flammen, elektrisches Verhalten ders. in einem elektrostatischen Wechselfeld XLIV. 638.
Fluidität und Leitfähigkeit von Chlornatr umlösungen XLV. 251.
Flüssigkeiten, Lösungseigenschaften von gemischten XLV. 125.
Fundamentalgleichungen des mehrfachen Punktes XLIV. 115.

Gase, Leuchten ders. XLV. 118.
Gasförmig-flüssiger Zustand XLIV. 548.
Gastheorie, Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum und die kinetische G. XLIII. 758.
Gedächtnisrede auf Raoult XLV. 124.
Gefrierpunkte verdünnter Lösungen XLIV. 563.
Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentriertern wässrigen Lösungen XLIII. 539.
Gelatine, Erstarrungs- und Quellungserscheinungen ders. XLV. 75.
—, Reaktionsverzögerungen durch dass. XLV. 379.
Gemische mit Dampfdruckmaximum oder -minimum XLV. 254.
Gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher Salze XLIV. 197.
Geschichte der Naturwissenschaften, Grundriss einer XLV. 512.
Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer XLIII. 502.
Gewebe und Säfte, tierische, in physikalisch-chemischer Beziehung XLV. 382.
Gips und Anhydrit XLV. 257.
Glaukisieren verschiedener Feldspäte XLIII. 746.
Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls XLIII. 499.
— bei der Reduktion der Salpetersäure mittels Stickoxyds XLIII. 380.
— im System: Bernsteinsäurenitril—Silbernitrat—Wasser XLIII. 305.
— im System Wasser—Chlorammonium—Ferrichlorid XLV. 120.
—, Verschiebung dess. XLIV. 115.
—, elektrochemisches, zwischen verschiedenen Oxydationsstufen XLIV. 756.
—, osmotisches, Verschiebung dess. durch Oberflächenkräfte XLIII. 686.
—, physikalisches und natürliches, zwischen den Modifikationen des Acetaldehyds XLIII. 129.
Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und schwerlöslichen Salzen XLIV. 636.
Green, mathematical papers of the late George G. XLV. 728.
Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie XLIII. 635.
Grove, Nebenreaktion in der Gaskette von G. XLIII. 380.
Grundbegriffe der modernen Naturlehre XLIII. 250.
Grundlage der Photographie mit Gelatineemulsionen XLIII. 639.
— der 32 Symmetrieklassen XLIII. 637.
Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis XLIII. 255.

Gummidruck, 2. Aufl. XLIV. 254.

Handbuch der Spektroskopie. II. Bd. XLIII. 384.
Harnacidität, Bestimmung ders. auf elektrometrischem Wege XLV. 382.
Helium, spektrometrische Verwendung dess. XLV. 383.
— und Wasserstoff, Druckkoeffizient ders. XLV. 385.
von Helmholtz, Hermann. Bd. I. XLIII. 383. Bd. II. III. XLIV. 250.
Hemipin-, Oxyterephtal- und Papaverinsäure, Veresterung ders. XLV. 633.
Hertzsche Wellen, Durchlässigkeit leitender Flüssigkeiten XLV. 712.
Hydrodiffusion, Elektrolyters XLV. 700.
Hexavalenz von Selenium und Schwefel XLV. 255.
Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren XLIV. 571.
Hydroxyde von Zink und Blei XLIII. 507.

Indifferente Punkte XLIV. 115.
Indikatoren, Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen XLIII. 504.
Indium, Beitrag zum Studium dess. XLIV. 119.
Induktion, photochemische XLV. 508.
Industries chimiques et pharmaceutiques XLV. 719.
Innere Reibung von Argon und ihre Änderung mit der Temperatur XLIII. 755.
— Reibungen und Leitfähigkeiten von Lösungen XLIII. 257.
Intensitätsgesetz der Energetik XLIV. 495.
Inversionsgeschwindigkeit, Änderung ders. mit der Temperatur XLIII. 701.
Inversionspunkte der Lösungen XLV. 714.
Ionen, Farben ders. XLV. 713.
— experimentelle Untersuchung über die Existenz freier XLV. 717.
— Wirkung ders. auf den Dampfstrahl XLV. 119.
— der Elektrolyse XLIII. 120.
Iridium und seine Verbindungen XLIV. 504.
Isolation gegen Feuchtigkeit und Elektrizität XLV. 724.
Isoliermaterialien und Wärme- (Kälte-) Schutzmassen XLIII. 251.
Isomerie, chemische, und Polymorphismus XLIV. 640.
— und Polymorphie, Grenzen zwischen dens. XLIII. 635.
Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden XLIII. 382.
Isomorphismus zwischen Acenaphten und Acenaphtylen, ein bemerkenswerter Fall von morphologischem und physikalischem XLIV. 382.
Isotherme der Schwefeldissociation bei 448° XLIV. 733.

Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. Jahrg. XLIII. 251.
Jod, Brom und Schwefelwasserstoff, Löslichkeitsbeeinflussung ders. XLIV. 600.
— einige optische Eigenschaften dess. XLV. 716.
—, Molekularverbindungen dess. XLIV. 721.
Jodwasserstoff und Salpetersäure, Reaktion zwischen dens. XLIII. 509.
Journal de chimie physique XLV. 722.

Kadmiumelement, Thermodynamik dess. XLIII. 745.
Kaliumchlorat, Zersetzung dess. XLIV. 319.
— in Gegenwart von Manganoxyden XLV. 125.
Kaliumhydroxyd, thermische Untersuchung der Hydrate dess. XLV. 707.
Kaliumhypochloritlösungen, Umwandlung ders. XLIV. 757.
Kaliumlaktat und Milchsäure, Einfluss gewisser Säureoxyde auf die spezifische Drehung ders. XLIII. 121.
Kalk, kristallinischer XLV. 704.
Kampfer, Konstitution dess. und seiner wichtigsten Derivate XLIV. 511.
Kapillarelektrometer, transportables XLV. 253.
Katalyse, negative, im homogenen System XLV. 641.
Ketone und Aldehyde, Verhalten ders. gegen Teslaströme XLIII. 634.
Kinetik des Kohlenoxydknallgases XLIV. 385.
— und Thermodynamik der Körper. II. Band. XLIV. 255.
Kobalt, Trennung dess. von Nickel auf elektrischem Wege XLV. 706.
Kobaltchlorid, Farbenveränderungen bei dems. XLV. 124.
Kobaltsilicid, ein neues XLIV. 120.
Kohlendioxyd und Äthan, Dampfdrucke ders. XLV. 249.
— — —, thermische Eigenschaften ders. XLV. 250.
Kohlenoxyd, Zersetzungsgeschwindigkeit dess. XLV. 199.
—, flüssiger Sauerstoff, Stickstoff und Argon XLV. 120.
— und Kohlensäure, Gleichgewichte der Eisenoxyde mit dens. XLIII. 354.
Kohlenoxydknallgas, Kinetik dess. XLIV. 385.

Kohlenstoffverbindungen, Lexikon ders. XLIV. 511.
— Löslichkeit einiger, und die spezifischen Dichten ihrer Lösungen XLV. 717.
— Spektren, ders. XLIII. 119.
Kolloidale Lösungen, Ausfällen ders. durch Elektrolyte XLIV. 129.
Kolloïde und Suspensionen, Theorie ders. XLV. 307.
Kolorieren photographischer Bilder, Anleitung zum XLV. 724.
Komplexbildung, kann man aus der elektrolytischen Leitfähigkeit von Säuregemischen auf diese schliessen? XLV. 584.
— und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide XLIII. 705.
Kompressibilität von Dämpfen, Methode zur Messung ders. XLV. 125.
— der Lösungen XLIV. 119.
Kondensation von Dämpfen organischer Flüssigkeiten in Gegenwart von staubfreier Luft XLV. 251.
Konstitution, Einfluss ders. auf die Affinitätskonstanten XLV. 509.
— einiger Estersäuren XLV. 632.
Kristall und Molekül, Beziehungen zwischen dens. XLIII. 749.
Kristalle, Lehmannsche flüssige XLIV. 379.
Kristallisation aus einem stromführenden Elektrolyt XLIV. 114.
Kristallisationsgeschwindigkeit, Abhängigkeit ders. von der Temperatur XLIII. 75.
Kristallisieren und Schmelzen XLV. 637.
Kristallographie, Beiträge zur zonalen XLIII. 748.
Kristallographische Untersuchungen über Diphenylselenidbromid und Diphenyltelluridbromid XLIV. 381.
— — — die Umlagerung und die Struktur einiger mimetischer Kristalle XLIII. 751.
Kristallsymmetrien, Begründung ders. XLIII. 638.
Kritische Grössen und Verdampfungswärme, Beziehung zwischen dens. XLIII. 369.
Kritischer Zustand eines binären Systems XLIV. 116.
— — — einkomponenten Systems XLIV. 116.
Kryoskopie, Methodik der klinischen XLIV. 758.
Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln XLIV. 759.
Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft, Versuch, die relativen Mengen ders. zu bestimmen XLIV. 74.
Ktypeït und Conchit XLIII. 748.
Kühlung, künstliche XLV. 724.
Kupfer- und Bleiperjodate XLIV. 503.
Kupfer und Sauerstoff XLIV. 758.
Kupferhydroxyd, Einwirkung dess. auf Lösungen der Metallsalze XLV. 708.
Kupfernickellegierungen, Elastizität einiger XLIII. 755.
Kupfersulfat, Löslichkeit der Gemische dess. mit Natriumsulfat XLV. 710.
Kupriacetat, Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem XLV. 252.

Landsbergerscher Apparat XLV. 126.
Lanthan, Atomgewicht dess. XLV. 127.
Lebenserscheinungen, Betrachtungen über das Wesen ders. XLIV. 384.
Legierungen, Dichte ders. XLV. 704.
— von Zinn, Blei und Wismut XLIII. 759.
— — — — — elektromotorische Kraft ders. XLV. 715.
Lehmannsche flüssige Kristalle XLIV. 379.
Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie XLIII. 255.
— kurzes, der organischen Chemie XLIII. 253.
— der theoretischen Chemie XLIII. 127.
Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren XLV. 508.
— äquivalente, des Wasserstoffions XLIII. 49.
— elektrische, der Luft XLIV. 754.
— — einiger isolierender Flüssigkeiten und ihrer Gemische XLIV. 508.
— elektrolytische, von Säuregemischen, kann man aus ders. auf Komplexbildung schliessen? XLV. 584.
— und Fluidität von Chlornatriumlösungen XLV. 251.
Leitfähigkeiten und innere Reibungen von Lösungen XLIII. 257.
Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten XLV. 557.
— elektrisches, Temperaturkoeffizient dess. XLIV. 502.
— — der wässrigen Lösungen in der Nähe von 4° XLIV. 635.
— — von Lösungen, Temperatureinfluss auf dass., insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen in Wasser XLIII. 510.
Leuchten der Gase XLV. 118.
— — — Einfluss des Magnetismus auf dass. XLV. 118.

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen XLIV. 511.
Licht, Einwirkung dess. auf Chlorgas XLV. 128.
Lichtwirkungen, chemische. 4. Mitteilung XLIV. 504.
Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 3. Aufl. XLIV. 125.
Lois générales de l'action des diastases XLIV. 128.
Löslichkeit in Magmen, Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre L. XLIII. 753.
— von Mannitol, Pikrinsäure und Anthracen XLV. 126.
— homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren XLIII. 641.
— des Silberbromids und Silberjodids in Wasser XLIII. 510.
— des Silberchlorids bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen XLIV. 507.
— und Reaktionsgeschwindigkeit XLV. 120.
Löslichkeitsbeeinflussung von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom XLIV. 600.
Löslichkeitsbeeinflussungen durch anorganische Salze XLIII. 41.
Lösung, physikalischer Zustand einer XLIV. 757.
Lösungen, Dampfdrucke ders. XLV. 712.
— analoger Salze XLIV. 634.
Lösungen analoger Salze XLIV. 634.
— kolloidale, Ausfällen ders. durch Elektrolyte XLIV. 129.
— Kompressibilität XLIV. 119.
— Untersuchungen über feste XLIV. 505.
— Studien an übersättigten XLIII. 565.
— Gefrierpunkte verdünnter XLIV. 563.
Lösungseigenschaften von gemischten Flüssigkeiten XLV. 125.
Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak XLV, 461.
Lösungswärme XLIV. 509.
Lücken der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen XLIII. 629.
Luft, Verdampfungswärme ders. XLV. 716.
Luftelektrizität und Sonnenstrahlung XLV. 724.

Magma, Dichte des flüssigen und des festen XLIII. 752.
Magnesium, Polarisation dess. in alkalischen Lösungen XLIV. 640.
— und Aluminium, reduzierende Eigenschaften ders. XLV. 702.
— — — Legierungen ders. XLV. 705.
Magnetisierung der Flüssigkeiten XLIV. 509.
Magnetisierungszahlen seltener Erden XLIII. 754.
Magnetismus, Einfluss dess. auf das Leuchten der Gase XLV. 118.
— quantitative Bestimmung dess. durch organische Basen XLIII. 383.
Mannitol, Pikrinsäure und Anthracen, Löslichkeit ders. XLV. 126.
Massenwirkungsgesetz, Beschränkungen dess. XLIII. 758.
— Gültigkeit dess. XLV. 379.
Mathematical Papers of the late George Green XLV. 728.
Mechanismus der physikalischen Fällungen XLIV. 756.
— der Fermentwirkungen XLIII. 378.
Metallchlorate, Löslichkeit ders. XLV. 635.
Metalldoppelrhodanide XLIII. 505.
Metalle, Auflösung ders. XLV. 182.
— feste, Auflösung ders. in Quecksilber oder allgemeiner in andern geschmolzenen Metallen XLIV. 116.
Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie, Institut für dies. XLV. 728.
— elektrischer Widerstand reiner XLV. 120.
Metallische Leitung, ist dies. verbunden mit einem Transport von Metallionen? XLIII. 757.
Metallniederschläge, Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) 5. Aufl. XLIV. 252.
Methan, Verschwinden dess. aus der Atmosphäre XLIV. 117.
Methode zur Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke unter gewissen Verhältnissen XLIII. 758.
— — — von Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen XLIII. 757.
— zur Charakterisierung der Farbstoffe XLV. 702.
Methylenkohlenwasserstoffe und Paraffine, spezifische Wärmen und Verdampfungswärmen ders. XLIII. 118.
Methylgruppe, Einfluss ders. auf Ringbildung XLIII. 123.
Mikrophotographie, Lehrbuch ders. XLIV. 254.
Milchsäure und Kaliumlaktat, Einfluss gewisser Säureoxyde auf die spezifische Drehung ders. XLIII. 121.
Milchzucker, Multirotation dess. XLIV. 487.
Mineralien und Gesteine, Synthese ders. XLIII. 751.
Mineralwässer, genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung ders.? XLIV. 251.
Mischkristalle, Bildung ders. durch Sublimation XLIV. 501.

Mischkristalle von Quecksilberjodid und Silberjodid XLIII. 595.
— isomorpher Salzhydrate, heterogene Gleichgewichte zwischen dens. XLIV. 754.
Molekül und Kristall, Beziehungen zwischen dens. XLIII. 749.
Molekulare Anziehung XLIV. 114.
— Depressionen der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers durch *KCl*, *NaCl*, *RbCl*, *LiCl*, u. $NH_4Cl$ XLV. 704.
— und atomige Schmelzwärme XLV. 127.
Molekulargewicht in verdünnter Lösung, Bestimmung dess. XLIV. 634.
—, genaues, der Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch dass. zu bestimmen XLIV. 348.
Molekulargewichte beim Siedepunkt XLV. 713.
Molekulargrösse des flüssigen Wassers XLV. 630.
Molekulargrössen, Beiträge zur Bestimmung ders. VII. XLIV. 161.
Molekularverbindungen von Jod XLIV. 721.
Molekularzustand des Borax in Lösung XLIII. 494.
— vom Lösungsmittel, Einfluss dess. auf die durch gelöste Salze hervorgebrachte Depression XLV. 119.
Molybdän, Legierungen des Aluminiums mit dems. XLV. 710.
— — Aluminium, Verbindungen ders. XLV. 705.
Molybdänsulfat, kristallinisches XLIV. 119.
Molybdoschwefelsäure, Reduktion ders. durch Alkohol XLIV. 121.
Monochlorplatinsäure XLIV. 504.
Monographien über angewandte Elektrochemie. IV. V. XLIII. 255.
Multirotation des Milchzuckers XLIV. 487.
Monosubstituierte Benzoesäuren, thermochemischer Wert ders. XLV. 701.

Natriumamalgam, elektrolytische Darstellung ders. XLV. 715.
Natriumbikarbonat, Bildung dess. XLV. 629.
Natriumchlorat, Zersetzung dess. XLIV. 319.
Natriumcitrat und Calciumion, gegenseitige Einwirkung zwischen dreibasischem XLIV. 509.
Natriumhydroxyd, thermische Untersuchungen der Hydrate dess. XLV. 708.
Natriumperchlorat, Zersetzung dess. XLIV. 319.
Natriumsulfat, Umwandlungstemperatur dess., bezogen auf die internationale Skala XLIII. 465.
— Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat mit dems. XLV. 710.
— in Lösung, Zustand dess. XLV. 566.
Natriumsuperoxyd, Eigenschaften dess. XLIII. 377.
Natriumsuperoxydhydrate und deren Eigenschaften, Darstellungsweise ders. XLIII. 377.
Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern XLIII. 753.
Naturkräfte, die XLIII. 255; XLV. 639.
Naturwissenschaften, Grundriss einer Geschichte ders. XLV. 512.
Nebenreaktion in der Gaskette von Grove XLIII. 380.
Negative Katalyse im homogenen System XLV. 641.
— Natur ungesättigter Radikale XLV. 634.
Neodymchlorid XLV. 709.
Neo-Erbium, Yttrium und Ytterbium, Reindarstellung ders. XLIII. 378.
Neutralsalze, Einfluss ders. auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung XLIII. 499.
New Conceptions in Science XLV. 724.
Nickel, Elektrometallurgie dess. XLV. 724.
— Trennung des Kobalts vom dems. auf elektrischem Wege XLV. 706.
Niobium, Darstellung und Eigenschaften von metallischem XLV. 706.
Nioboxalsäure XLV. 635.
Nitroderivate, Elektrosynthese in der Gruppe ders. XLIV. 507.
Nitroterephtalsäure, Veresterung ders. II. XLV. 634.

Oberflächenenergie XLV. 123.
Oberflächenspannung, Messung ders. XLV. 703.
— des Wassers in der Nähe von 4°, Anomalie ders. XLIV. 636.
Oeuvres complètes de J.-C. Gallisard de Marignac tome II. XLIII. 256.
Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerie durch das Regenerationsverfahren XLIV. 384.
Osmose durch eine Ferrocyankupfermembran XLV. 703.
Osmotische Untersuchungen über Infusorien und über die „Limnaea stagnalis“ XLIV. 509.

Osmotischer Druck einiger Lösungen, berechnet nach den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten XLV. 121.
— — in verdünnten Lösungen, Ableitung der Grösse dess. auf Grundlage der kinetischen Theorie XLIII. 758.
— — beim Schutz der lebenden Zelle gegen Kälte XLV. 707.
Ostwaldsches Verdünnungsgesetz XLV. 630.
Oxalessigsäure und ihr Phenylhydrazon, Dissociationskonstanten ders. XLV. 126.
Oxalessigsäurephenylhydrazon, Zersetzung dess. XLV. 126.
Oxydationselektroden und Oxydationsketten, Formeln für dies. XLV. 382.
Oxyphtalsäure, Veresterung der $\psi$-O. XLV. 633.
Oxyterephtal-, Papaverin- und Hemipinsäure, Veresterung ders. XLV. 633.
Ozon als Oxydationsmittel XLIII. 203.

Papaverin-, Hemipin- und Oxyterephtalsäure, Veresterung ders. XLV. 633.
Paraffine und Methylenkohlenwasserstoffe, spezifische Wärmen und Verdampfungswärmen ders. XLIII. 118.
Parthogenese, künstliche XLV. 383.
Passivität des Eisens XLIII. 1.
Perchloratbildung, Theorie ders. XLV. 125.
Periodensystem der Elemente XLIII. 634.
Periodische Erscheinungen an Eisenelektroden XLIII. 1.
Periodisches Gesetz der Elemente, einige Betrachtungen über dass. XLV. 726.
Petrographie, Beiträge zur chemischen XLV. 511.
Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. II$^1$. XLIV. 122.
Phasenregel, Ableitung ders. XLIII. 759.
—, Ausnahmen von ders. XLV. 465.
—, Beweis der Gibbsschen XLIII. 113.
—, Kenntnis ders. XLIII. 93.
Phenol, Bestimmung der Avidität dess. auf thermochemischem Wege XLIII. 379.
Phenylhydrazon, Dissociationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Ph. XLV. 126.
Phloroglucinol, Absorptionsspektren dess. XLV. 124.
Phosphor, Allotropie dess. XLIII. 635.
Phosphoreszierende Sulfide, Druckwirkung auf dies. XLIV. 499.
Phosphorographie XLV. 379.
Phosphortetroxyd XLV. 124.
Photochemische Induktion XLV. 508.
— Prozesse, umkehrbare XLV. 379.
Photochemischer Effekt, Einfluss des Bindemittels auf dens. in Bromsilberemulsionen XLV. 508.
Photographie, Grundzüge ders. 3. Aufl. XLIV. 255.
Photographieren, Ratgeber für Anfänger in dems. 21—23. Aufl. XLIV. 255.
Photographische Bibliothek. Nr. 10. Der Gummidruck. 2. Aufl. — Die Trockenplatte. — Nr. 18. Lehrbuch der Mikrophotographie XLIV. 254.
Physical chemistry for physicians and biologists XLIV. 255.
Physico-chemical tables. vol. I. XLIII. 128.
Physik, Handbuch ders. 2. Aufl. IV. 1. XLIV. 254.
—, Lehrbuch der Experimental-Ph. 8. und 9. neubearbeitete Aufl. XLIV. 252.
—, Lehrbuch der kosmischen XLIV. 510.
—, — — technischen XLV. 637.
—, Elemente der theoretischen XLV. 512.
—, Vorlesungen über theoretische. Bd. VI. XLIV. 253.
— Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische XLV. 726.
— des Vulkanismus XLIII. 752.
Physikalisch-chemische Studien an wässrigen Ammoniaklösungen XLIII. 507.
— — Theorien, bearbeitet von B. Kühn XLV. 511.
Physikalische Chemie der Schwefelsäure XLV. 383.
Physikalischer Zustand einer Lösung XLIV. 757.
Physiologie, Beiträge zur allgemeinen Muskel- und Nerven- XLV. 505.
Physique biologique, traité de, XLV. 718.
Piëzo- und Pyromagnetismus der Kristalle XLIII. 750.
Pikrinsäure, Anthracen und Mannitol, Löslichkeit ders. XLV. 126.
Platin bei Rotglut, Brechungsindex dess. XLV. 119.
Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch XLV. 638.
Polarisation des Magnesiums in alkalischen Lösungen XLIV. 640.
Polarisationskapazität XLV. 1.
Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit XLV. 631.
Polymorphe Stoffe, Beobachtungen an dens. XLV. 382.
Polymorphie XLV. 629.

Polymorphie und Isomerie, Grenzen zwischen dens. XLIII. 635.
Polymorphismus XLIII. 125.
— und chemische Isomerie XLIV. 640.
Potentialdifferenzen in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten XLIII. 755.
Praseodym, Superoxyd und Dioxyd dess. XLIII. 381.
Praseodymbioxyd, Einwirkung der unterchlorigen Säure auf dass. XLIII. 381.
Principles of inorganic chemistry XLIII. 252.
Punkte, indifferente XLIV. 115.
Purin- und Zuckergruppe, Synthesen in ders. XLV. 640.
Pyrochemische Daniellketten XLIII. 503.
Pyro- und Piëzomagnetismus der Kristalle XLIII. 750.
Pyrogallolsulfosäuren XLV. 711.

Quecksilber, Verdampfungswärme dess. XLIII. 104.
—, Verbindungen dess. mit Silber XLIV. 116.
Quecksilberchlorid und Wasser XLIV. 63.
Quecksilberchlorür, Zersetzung dess. durch Alkalichloridlösungen XLV. 684.
Quecksilber- und Bleielektroden, Reduktionswirkung ders. XLV. 384.
Quecksilberhaloide, Komplexbildung und einige physiko-chemische Konstanten ders. XLIII. 705.
Quecksilberjodid, Zustandsänderungen dess. XLIII. 379.
Quecksilberoxyd, Einwirkung dess. auf wässrige Lösungen von Metallsalzen XLV. 706.
Quellungs- und Erstarrungserscheinungen von Gelatine XLV. 75.

Racemkörper in Lösung, Existenz von dens. XLIV. 501.
Radikale, negative Natur ungesättigter XLV. 634.
Radioaktivität, eine durch die Kathodenstrahlen erteilte Art XLIII. 121.
—, induzierte XLIV. 637.
—, sekundäre, der Metalle XLIV. 117.
— der Radiumsalze XLV. 709.
— des Urans XLV. 122.
Radiumstrahlen, Wirkung ders. auf Selenium XLV. 703.
Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff XLIII. 509.
Reaktionen und Synthesen, pyrogene, mittels des elektrischen Stromes XLV. 378.
Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen XLIV. 641.
Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit XLV. 120.
Reaktionsverzögerungen durch Gelatine XLV. 379.
Realgar, Einwirkung des Wasserstoffs auf dass. XLV. 701.
Reduktion unlöslicher Kathoden XLV. 715.
— elektrolytische, aromatischer Nitrokörper zu Aminen XLV. 256.
Reduktionskurven zur Gauss-Poggendorffschen Spiegelablesung XLIII. 254.
Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden XLV. 384.
Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance XLIII. 640.
Regenerationsverfahren, Ölfarbe und Konservierung der Gemäldegalerie durch dass. XLIV. 384.
Reststrom, Theorie dess. XLIV. 460.
Ringbildung, Einfluss der Methylgruppe auf dies. XLIII. 123.
Rohrzuckerlösungen, Einfluss des Druckes auf die natürliche Drehung der Polarisationsebene in dens. XLV. 120.
Rohstoffe des Pflanzenreichs XLIII. 126.
Röntgenstrahlen, Absorption ders. durch wässrige Lösungen XLV. 249.
Rotationsdispersion in Lösungen XLV. 331.

Säfte und Gewebe, tierische, in physikalisch-chemischer Beziehung XLV. 382.
Salpetersäure, elektrolytische Reduktion ders. XLV. 506.
— und Jodwasserstoff, Reaktion zwischen dens. XLIII. 509.
Salze, Löslichkeitsbeeinflussungen durch anorganische XLIII. 41.
—, gesättigte wässrige Lösungen schwerlöslicher XLIV. 197.
Salzlösungen, Lösungsvermögen ders. für Ammoniak XLV. 461.
Sauerstoff, angebliche Anomalie dess. bei geringem Drucke XLIII. 755.
—, Dampfdrucke von flüssigem XLV. 416.
—, flüssiger Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd, Dichte ders. XLV. 123.
— und Kupfer XLIV. 758.
— — Wasserstoff in Gegenwart von Wasser XLIV. 754.

Säuren, Einwirkung ders. auf die Erdalkalikarbonate in Gegenwart von Alkohol XLIV. 121.
Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre Löslichkeit in Magmen XLIII. 753.
Schmelzen und Kristallisieren XLV. 637.
Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen, Bestimmung ders. XLIII. 752.
— und Verhalten einiger organischer Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen XLIV. 379.
Schmelzwärme, atomige und molekulare XLV. 127.
— und Verdampfungswärme einiger Elemente XLV. 713.
Schwefel, Bildung der grünen Modifikation dess. XLIII. 380.
—, — von blauem (oder grünem) von Wöhler XLIII. 379.
— und Selenium, Hexavalenz ders. XLV. 255.
Schwefeldissociation bei 448°, Isotherme ders. XLIV. 733.
Schwefelkohlenstoff, Vereinigung von Bromaluminium mit Brom und S. XLIII. 379.
Schwefelmodifikationen, Beständigkeit einiger XLIII. 751.
Schwefelsäure, physikalische Chemie ders. XLV. 383.
—, Titrationsmethode für freie und gebundene XLV. 635.
Schwefelwasserstoff, Jod und Brom, Löslichkeitsbeeinflussung ders. XLIV. 600.
Schwermetallfluoride, Verhalten einiger in Lösung XLIII. 504.
Seifenlösungen XLV. 608.
Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik XLIII. 254.
Selenium, Einfluss niedriger Temperaturen auf die Änderungen des elektrischen Widerstandes dess. durch Belichtung XLIV. 635.
— und Schwefel, Hexavalenz ders. XLV. 255.
Seleniumverbindungen, asymmetrische optisch-aktive XLV. 255.
Siedepunktserhöhung, molekulare, für Benzol bei verschiedenen Temperaturen XLIII. 121.
Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den normalen Druck XLIII. 124.
Silber, allotrope Zustände dess. XLIV. 116.
— Einwirkung dess. auf Bromwasserstoff XLV. 708.
Silber, elektrochemische Beziehungen der allotropen Zustände der Metalle, insbesondere des S. XLIV. 122.
—, Verbindungen dess. mit Quecksilber XLIV. 116.
Silberbromid und Silberjodid, Löslichkeit ders. in Wasser XLIII. 510.
Silberchlorid, Löslichkeit dess. bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen XLIV. 507.
Silberjodid und Silberbromid, Löslichkeit ders. in Wasser XLIII. 510.
Sonnenstrahlung und Luftelektrizität XLV. 724.
Spektren der Gase bei hohen Temperaturen XLIV. 114.
— — Kohlenstoffverbindungen XLIII. 119.
Spektrum des Cyans XLIII. 120.
— glühender fester Körper und Flüssigkeiten, Kontinuität dess. XLV. 709.
Spontane Desozonisierung XLIII. 756.
Stabilität des Gleichgewichts von univarianten Systemen XLIV. 115.
Stellungsisomerie und Drehungsvermögen XLV. 121.
Stickstoff, Aktivierungsproblem in der Reihe des asymmetrischen XLV. 235.
—, Argon, Kohlenoxyd und flüssiger Sauerstoff, Dichte ders. XLV. 123.
—, neues Oxyd dess. XLIV. 503.
— und seine wichtigsten Verbindungen XLV. 725.
Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel, Eigenschaften dess. XLIV. 381.
Studien an übersättigten Lösungen XLIII. 565.
— über Urannitrat XLIII. 377.
Studium der Chemie XLIII. 250.
Sulfammonium, Darstellung und Eigenschaften dess. XLIV. 119.
Sulfide, Druckwirkung auf phosphoreszierende XLIV. 499.
Sulfit, Funktion dess. im Entwickler XLV. 379.
Sulfurylfluorid XLIV. 117.
Superoxyd und Dioxyd des Praseodyms XLIII. 381.
Suspensionen und Kolloide, Theorie ders. XLV. 307.
Suszeptibilität, magnetische und Atomvolumen XLIII. 754.
Synthese der Mineralien und Gesteine XLIII. 751.
Synthesen und Reaktionen, pyrogene, mittels des elektrischen Stromes XLV. 378.
Synthetische Analyse im ternären System XLIV. 115.

Tammannsches Theorem XLIV. 115.
Telegraphie ohne Draht XLIV. 251.
Tellur, Allotropie dess. XLIII. 381.
—, Atomgewicht des reinen XLV. 636.
Temperatur, Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von ders. XLIII. 75.
Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen in Wasser XLIII. 510.
Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens XLIV. 502.
Temperaturmessung XLV. 385.
Thalliumsesquioxydalanne XLIV. 639.
Theorem von Tammann XLIV. 115.
Theorie der elektrolytischen Dissociation XLV. 722.
— — Kolloide und Suspensionen XLV. 307.
— des Reststromes XLIV. 460.
— der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle XLIII. 756.
Théories électriques de Clerk Maxwell XLIV. 124.
Thermische Eigenschaften des Kohlendioxyds und des Äthans XLV. 250.
— Studien der Aluminiumchlorid-Ammoniakverbindungen XLIV. 120.
— Untersuchung und Dissociation des $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ XLIV. 121.
Thermodynamik. I. Band. XLIV. 383.
—, dauernde Änderungen und die. Th. IX. XLIII. 695.
— des Kadmiumelements XLIII. 745.
— des Wassergases XLIV. 513.
— und Kinetik der Körper. II. Band. XLIV. 255.
Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle, Theorie ders. XLIII. 756.
— der Elektrolyte und der Metalle, Theorie ders. XLV. 510.
Thermoregulatoren und Thermostaten. XLIII. 118.
Thermostat, ein auf ein Tausendstel Grad genauer XLIII. 118.
Thermostaten und Thermoregulatoren XLIII. 118.
Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure XLV. 635.
Toxine und Antitoxine, Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium ders. XLIV. 7.
Treatise of the theory of solution, including the phenomena of electrolysis XLIII. 253.
Trimethyläthylennitrosit, Polymerie und Desmotropie bei dems. XLV. 631.
Trisaccharide, Hydrolyse ders. durch verdünnte Säuren XLIV. 571.
Trockenplatte XLIV. 254.
Trouton, Verallgemeinerung des Gesetzes von T. XLV. 702.

Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen XLIII. 636.
Überführungszahlen XLIV. 640.
—, direkte Messung ders. XLIV. 575.
—, Einfluss des Lösungsmittels auf dies. XLIV. 754.
Übersättigung und Diffusion in Gelatine XLV. 589.
Übersäuren und ihre Salze in Lösung, Zustand einiger XLIII. 160.
Übervanadinsäure XLIII. 173.
Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung organischer Präparate XLIII. 639.
Umkehrbarkeit, gewisse Bedingungen ders. XLIV. 118.
Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure XLIII. 637.
Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats, bezogen auf die internatonale Skala XLIII. 465.
Umwandlungstemperaturen im elektromagnetischen Felde XLIII. 757.
Unangreifbare Anoden XLV. 216.
Unterchlorige Säure, Einwirkung ders. auf Praseodymbioxyd XLIII. 381
Unterkühlung XLIV. 502.
Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle XLIII. 749.
Uran, Atomgewicht dess. XLIV. 120.
— Beobachtungen an dems. bei sehr tiefer Temperatur XLV. 707.
—, Radioaktivität dess. XLV. 122.
Urannitrat, Studien über dass. XLIII. 373.
—, Untersuchung dess. XLIII. 378.

Vanadate, Verhalten ders. in wässriger Lösung XLV. 129.
Vanadinverbindungen von der Form $VX_2$ XLIV. 639.
Verbindungen des Silbers mit Quecksilber XLIV. 116.
— von gasförmigem Ammoniak mit Aluminiumchlorid XLIII. 378.
Verbrennungswärmen cyklischer Verbindungen XLIII. 381.
Verdampfungsgeschwindigkeit, Einfluss von elektrischen Ladungen auf dies. XLIV. 635.

Verdampfungswärme der Luft XLV. 716.
— des Quecksilbers XLIII. 104.
— und Schmelzwärme einiger Elemente XLV. 713.
— und kritische Grössen, Beziehung zwischen dens. XLIII. 369.
Verdampfungswärmen der Paraffine und Methylenkohlenwasserstoffe XLIII. 118.
Verdünnungsgesetz, Ostwaldsches XLV. 630.
Vereinigung von Wasserstoff und Chlor XLV. 249.
Veresterung der Nitroterephtalsäure II. XLV. 634.
— — $\psi$-Oxyphtalsäure XLV. 633.
— unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. V. VI. VII. VIII. Abhdlg. XLV. 632.
Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung XLIII. 504.
Verhältnis von Conchit zu Aragonit XLIII. 749.
Verschiebung des Gleichgewichtes XLIV. 115.
— — osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte XLIII. 686.
Verschwinden des Methans aus der Atmosphäre XLIV. 117.
Versuch, die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente physikalisch zu erklären LXIII. 372.
—, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in der atmosphärischen Luft zu bestimmen XLIV. 74.
Versuche des Herrn Urbasch, Bemerkungen zu dens. XLV. 378.
Verwandtschaftslehre, chemische XLV. 722.
Viskosität der flüssigen Körper, Abhängigkeit ders. von der Temperatur und von ihrer chemischen Konstitution XLIV. 759.
Vorlesungen über Experimentalphysik XLIII. 252.
— — hydrodynamische Fernkräfte. Bd. II. XLIII. 126.
— — theoretische Physik. Bd. II. XLIII. 256.
Vorträge über physikalische Chemie. XLIII. 254.
Vulkanismus, Physik dess. XLIII. 752.

Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkristalle, Beobachtungen über dass. XLIII. 749.
— und Auflösung der Kristallflächen, Geschwindigkeit ders. XLIII. 746.
Wachstumsgeschwindigkeit, relative, der Kristallflächen XLIII. 748.
Wärme, beim Benetzen von Pulvern entwickelte, I. u. II. Mitteilung. XLIV. 636.
—, spezifische, eines im chemischen Gleichgewichte befindlichen Gasgemisches XLIV. 122.
Wärmen, spezifische, der Paraffine und Methylenkohlenwasserstoffe XLIII. 118.
Wärmeproduktion der Tiere XLV. 507.
Wasser, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit dems. XLIII. 122.
— und Benzol, Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit dens. XLIII. 123.
Wasserdampf, Zersetzung dess. durch den elektrischen Funken XLV. 251.
Wassergas, Thermodynamik dess. XLIV. 513.
Wasserspiegelbilder XLV. 723.
Wasserstoff, Dampfdruck von flüssigem XLV. 435.
— Einwirkung dess. auf Realgar XLV. 701.
—, fester XLIII. 119.
— und Chlor, Vereinigung ders. XLV. 249.
— — Chlor, Vereinigung ders. V. Einwirkung von Licht auf Chlorgas XLV. 128.
— — Helium, Druckkoeffizient ders. XLV. 385.
— — Sauerstoff in Gegenwart von Wasser XLIV. 754.
Wasserstoffion, äquivalente Leitfähigkeit dess. XLIII. 49.
Wasserstoffionen, neue Methode zur Bestimmung der Konzentration ders. XLV. 126.
Wasserstoffsuperoxyd. Einwirkung dess. auf Silberoxyd XLV. 702.
— Wirkung dess. auf Silberoxyd XLV. 714.
— -zersetzendes Enzym des Blutes. I. XLIV. 257.
Wellenlängen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente XLIII. 251.
Wertigkeit XLV. 381.
Widerstand der roten Blutkörperchen XLV. 121.
—, elektrischer, reiner Metalle XLV. 120.
Wolfram und Aluminium, Verbindungen ders. XLV. 703.
Wolframarsenid und Wolframchlorarsenid XLIII. 378.
Wolframsäure, Existenz der kolloidalen XLIV. 506.

Xenon und Krypton in der atmosphärischen Luft, Versuch, die relativen Mengen ders. zu bestimmen XLIV. 74.
X-Strahlen, spezifische Absorption ders. durch Metallsalze XLIV. 118.
—, Gesetze der Durchlässigkeit der Stoffe für dies. XLIV. 117.

Ytterbium, Yttrium und Neo-Erbium, Reindarstellung ders. XLIII. 378.
Yttrium, Ytterbium und Neo-Erbium, Reindarstellung ders. XLIII. 378.

Zellenartige Struktur einiger Metalle XLV. 705.
Zersetzung des Kaliumchlorats, Natriumchlorats und Natriumperchlorats XLIV. 319.
— — Oxalessigsäureephenylhydrazons XLV. 126.
Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen XLV. 684.
— — Wasserdampfes durch den elektrischen Funken XLV. 251.
— von Chloraten XLV. 125.
Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. II. XLV. 571.
— des Kohlenoxyds XLV. 199.
— von Diazoverbindungen XLV. 252.
Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem Kupriacetat XLV. 252.
Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd u. Bleichlorid XLIII. 506.
Zucker- und Puringruppe, Synthesen in ders. XLV. 640.
Zustand, gasförmig-flüss. XLIV. 548.
Zustandsänderungen des Quecksilberjodids XLIII. 379.
Zymasegärung XLV. 717.

---

**Berichtigung** zu Band 45.

In des Überschrift Zeile 3, Seite 416, soll es heissen Sauerstoff für Wasserstoff.
In dem Referat 84, Seite 509, 3. Zeile von oben soll es heissen: schwächer statt stärker.

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.